

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

POSGRADO EN INGENIERIA DE PROCESOS

**MODELADO CINÉTICO PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN
DE TRIGLICÉRIDOS SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO
SOPORTADO SOBRE ARCILLAS PILAREADAS
CON CIRCONIO Y GALIO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA DE PROCESOS**

P R E S E N T A:

I.Q. EMIGDIO GREGORIO ZAMORA RODEA

ASESORES:

**DR. JOSÉ ANTONIO COLÍN LUNA
DR. JULIO CESAR GARCÍA MARTÍNEZ
DEPARTAMENTO DE ENERGÍA UAM-AZC
ÁREA DE ANÁLISIS DE PROCESOS**

Agradecimientos

Quiero agradecer primero que nada a la vida que me ha dado la bendición de tener a mis padres.

Gracias a mis padres **Gregorio Zamora y Virginia Rodea**, quienes me han enseñado que lo último que se tiene que hacer en la vida es darse por vencido. Admiro su **fortaleza y ganas de siempre salir adelante**. Porque sin importar lo que pase, siempre contare con su apoyo y sobre todo su amor. . . **¡Los amo, gracias por todo!**

A mi hermana **Laura**, quien siempre me apoya y está ahí para mí. **¡Gracias hermanita linda!**

A mis asesores **Dr. José Antonio Colín Luna** y al **Dr. Julio Cesar García Martínez** gracias por brindarme de su **calidad humana y profesional**. Por todo el apoyo y el conocimiento transmitido. Por ser un gran ejemplo de dedicación, trabajo y amor a sus familias. **Mi admiración y respeto. ¡Muchas gracias por todo!**

A mis amigos **Diana Alejandra García Martínez, José Fernando Durán Pérez, Jorge Xavier Vanegas Andrés, Jorge Velásquez Reyes y José Luis Rivera Guadarrama**. Quienes han estado para mí en los momentos más cruciales, me han brindado su amistad y apoyo que para mí es invaluable.

A mis amigos y compañeros del **Posgrado de Ingeniería de Procesos, Brenda, Carlos, Alberto, Bianca, Eduardo, Roberto y Javier**. Un gusto haberlos conocido en el proceso y gracias por brindarme su amistad.

A mis amigos y compañeros del **Laboratorio de Análisis de procesos, Adriana, Araceli, Daniela, Rebeca, Luis y Miguel**. **¡Gracias por la excelente convivencia dentro y fuera del Laboratorio!**

Contenido

Agradecimientos	ii
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	vii
Nomenclatura	viii
Resumen.....	x
1. Introducción y antecedentes	2
1.1 La bioenergía en la transición energética.....	5
1.2 Biocombustibles líquidos y diésel verde.....	5
1.2.1 Composición y propiedades del diésel y diésel verde	6
1.2.2 Disponibilidad y composición de aceites vegetales	7
1.3 Procesos para la producción de diésel verde	9
1.3.1 Pirólisis de triglicéridos para combustibles y productos químicos	9
1.3.2 Hidrodeoxigenación de aceites vegetales.....	11
1.3.3 Termodinámica de la hidrodesoxigenación de aceites vegetales.....	13
1.3.4 Catalizadores empleados en la producción de diésel verde	13
1.3.5 Arcillas y arcillas pilareadas para la producción de diésel verde	15
1.4. Modelado cinético del HDT catalítico de aceites vegetales	18
2. Planteamiento del problema	21
2.1 Justificación.....	21
2.2 Hipótesis.....	22
2.3 Objetivo general	22
2.3.1 Objetivos específicos	22
3. Procedimiento experimental y teórico	24
3.1 Síntesis y caracterización de las arcillas pilareadas	24
3.1.1 Preparación de las arcillas Zr-PILC y Ga-PILC.....	24
3.1.2 Impregnación de Pt sobre Zr-PILC y Ga-PILC	25
3.1.3 Caracterización de los soportes y catalizadores	25
3.1.4 Preparación de muestras para el análisis de DRX.....	25
3.1.5 Preparación de muestras para el análisis de Fisisorción de N ₂	26
3.2. Espectroscopia de infrarrojo para moléculas orgánicas	27
3.2. 1 Análisis de muestras líquidas a través de FTIR	29
3.3 Evaluación Catalítica.....	29
3.4 Estimación de parámetros para modelos cinéticos	30

4. Análisis y discusión de resultados	35
4.1 Resultados de los análisis estructurales y texturales	35
4.1.1 Resultados de DRX	35
4.1.2 Resultados de Fisisorción de N ₂	36
4.2 Evaluación Catalítica y cinética de reacción.....	38
4.2 Evaluación Catalítica y cinética de reacción.....	38
4.2.1 Análisis por Espectroscopia de FTIR.....	38
4.2.2 Hidrodesoxigenación de AO empleando catalizadores de Pt soportados en Zr-PILC y Ga-PILC	39
4.2.3 Hidrodesoxigenación de AC empleando catalizadores de Pt soportados en Zr-PILC y Ga-PILC	52
5. Conclusiones y perspectivas	64
5.1 Conclusiones	64
5.2 Perspectivas	65
Referencias.....	67
Apéndices.....	74
Apéndice A. Procesos alternativos para la producción de biocombustibles.....	74
A.1 Gasificación de biomasa	75
A.2 Utilización de Gas de síntesis	77
A.2.1 Producción de alcanos por síntesis de Fischer-Tropsch	77
A.3 Producción de bio-aceite.....	78
Apéndice B Propiedades fisicoquímicas del DV y DF2	79
Apéndice C. Fundamentos de GC/MS, cromatogramas y espectros de masas representativos	80
C.1. Técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS).....	80
C.2. Cromatogramas.....	81
C.2.1. Reacción de HDO del AO a 523 K y 3 Mpa de presión de H ₂ empleando Pt/Zr-PILC	81
C.2.2. . Reacción de HDO del AC a 523 K y 3 Mpa de presión de H ₂ empleando Pt/Zr-PILC.....	82
C.3. Datos de Selectividad vs rendimiento y ruta de reacción propuesta para la HDO del AOL empleando Pt/Ga-PILC	83
C3.4 Datos de Selectividad vs rendimiento para la HDO del AC empleando Pt/Ga-PILC	83

Índice de Figuras

Figura 1.1 Estructuras moleculares de AO, ácido esteárico y estearina ^[4]	3
Figura 1.2 Posibles vías de desoxigenación de triglicéridos ^[15]	4
Figura 1.3 Mecanismo para la transferencia de γ -hidrógeno.	10
Figura 1.4 Mecanismo de β -eliminación para el craqueo de triglicéridos.	11
Figura 1.5 Esquema de reacción de HDO para compuestos modelo de triglicéridos y ácidos grasos (a) triestearina y (b) ácido esteárico	12
Figura 1.6 Esquemas que muestran las estructura de (a) la capa tetraédrica, (b) la lámina octaédrica, (c) 2: 1 de tipo mineral de arcilla y (d) 1: 1 de tipo mineral de arcilla.	15
Figura 1.7 Vía de reacción para la conversión de AC utilizando catalizadores de arcilla pilareada propuesto ^[49]	17
Figura 1.8 Dos posibles vías para las reacciones de craqueo a través de β -eliminación y γ -hidrógeno de transferencia	17
Figura 1.9 Vías de reacción para el HDT de compuestos modelo ^[55]	19
Figura 3. 1 Proceso para la síntesis de los soportes Zr-PILC y Ga-PILC de acuerdo con Colín et al ^[58-61]	24
Figura 3. 2 Equipo de DRX en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.	26
Figura 3. 3 Equipo de fisisorción de N ₂ Micromeritics ASAP 2020, UAM-AZC.	26
Figura 3. 4 Enlace covalente entre dos átomos asemejando a un sistema con un resorte.	27
Figura 3. 5 Esquemas de los tipos de vibración para una molécula de agua.	28
Figura 3. 6 Esquema de un accesorio de ATR	29
Figura 3. 7 a) Reactor presurizado marca Parr Instruments, Laboratorio de Análisis de Procesos UAM-AZC y b) Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas	30
Figura 3. 8 Sistema de reacción	30
Figura 3. 9 Rampa de calentamiento en el horno	30
Figura 3. 10 Algoritmo del método de Levenberg-Marquardt para la estimación de parámetros	33
Figura 4. 1 Patrones de DRX de a) Bentonita, b) Ga-PILC y c) Zr-PILC.	35
Figura 4. 2 Isotherma de adsorción-desorción de a) Pt/Zr-PILC, b) Zr-PILC y c) Bentonita	36
Figura 4. 3 Isotherma de adsorción-desorción de a) Pt/Ga-PILC, b) Ga-PILC y c) Bentonita.	36
Figura 4. 4 Distribución de diámetro de poro obtenido por el método BJH de a) Ga-PILC, b) Pt/Ga-PILC, c) Zr-PILC y d) Pt/Zr-PILC	37
Figura 4. 5 Espectros de IR de: a) AO-Dodecano, b) Productos de la reacción, c) ácido esteárico d) Solido blanco obtenido después de la reacción	39
Figura 4. 6 Efecto del catalizador o soporte en la distribución de productos del AOL a 3 MPa de H ₂ , a) 523 K y b) 573 K.	40
Figura 4. 7 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AOL a 523 K	41
Figura 4. 8 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AOL a 573 K	42
Figura 4. 9 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AOL a 523 K.	43

Figura 4. 10 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AOL a 573 K.....	44
Figura 4. 11 Rendimiento contra conversión de Pt/Zr-PILC usando AOL a) 523 K y escala 1:1,b) 523 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.08, c) 573 K y escala 1:1, d) 573 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.006.....	46
Figura 4. 12 Ruta de reacción propuesta para la HDO del AO empleando el catalizador Pt/Zr-PILC, 523 K y 3 MPa de H ₂	47
Figura 4. 13 Mecanismo tentativo para la desoxigenación del AO sobre (a) sitios ácidos Brönsted y (b) sitios ácidos Lewis presentes en el catalizador Pt/Zr-PILC	48
Figura 4. 14 Mecanismo tentativo para la desoxigenación del AO sobre (a) sitios ácidos Brönsted y (b) sitios ácidos Lewis presentes en el catalizador Pt/Zr-PILC	49
Figura 4. 15 Ruta de reacción propuesta para la HDO de AOL empleando Pt/Zr-PILC, 3 MPa de H ₂ y 523 K.....	49
Figura 4. 16 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO de AO.	51
Figura 4. 17 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO de AO ampliación en 0.002.	51
Figura 4. 18 Efecto del catalizador o soporte en la en la distribución del producto en la HDO de AC a 3 MPa de H ₂ , a) 523 K y b) 573 K.....	52
Figura 4. 19 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AC a 573 K	53
Figura 4. 20 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AC a 573 K	54
Figura 4. 21 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AC a 523 K.....	55
Figura 4. 22 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AC a 573 K.....	56
Figura 4. 23 Rendimiento contra conversión de Pt/Zr-PILC empleando AC a) 523 K y escala 1:1,b) 523 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.04, c) 573 K y escala 1:1, d) 573 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.035.....	58
Figura 4. 24 Ruta de reacción propuesta para la HDO del AC empleando el catalizador Pt/Zr-PILC, 523 K y 3 MPa de H ₂	59
Figura 4. 25 Ruta de reacción propuesta para la HDO de AC empleando Pt/Zr-PILC, 3 MPa de H ₂ y 523 K.....	60
Figura 4. 26 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO de AO.	62
Figura 4. 27 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO del AC ampliación en 0.015	62

Índice de Tablas

Tabla 1. 1 Propiedades típicas de aceites vegetales	8
Tabla 1. 2 Composición principal de ácidos grasos del aceite vegetal (%).	8
Tabla 4. 1 Propiedades texturales de soportes antes y después de la impregnación de Pt.	37
Tabla 4. 2 Conversión catalítica del AO en hidrocarburos a 523 K	44
Tabla 4. 3 Conversión catalítica del AO en hidrocarburos a 573 K	45
Tabla 4. 4 Parámetros cinéticos para el modelo cinético de la HDO del AO	50
Tabla 4. 5 Conversión catalítica del AC en hidrocarburos a 523 K	56
Tabla 4. 6 Conversión catalítica del AC en hidrocarburos a 573 K	57
Tabla 4. 7 parámetros cinéticos para el modelo cinético de la HDO del AC	61

Nomenclatura

AES	Ácido Esteárico	CO	Monóxido de carbono
AC	Aceite de canola	CO₂	Bióxido de carbono
AGL	Ácido graso libre	DCO	Descarbonilación
AO	Ácido Oleico	DCO₂	Descarboxilación
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (acrónimo del inglés American Society for Testing and Materials)	DF2	diésel convencional para el transporte
BET	Método Brunauer, Emmett y Teller	DRX	Difracción de Rayos X
BJH	Método Barrer, Joyner y Halenda	DV	Diésel verde
C10	Decano	EIA	Administración de información de Energía de los Estados Unidos de Norte América
C11	Undecano	FAME	Metil ester del ácido graso (acrónimo del inglés Fatty acid methyl ester)
C12	Dodecano	FCC	unidad de craqueo catalítico fluido
C13	Tridecano	FT	Fischer Tropsch
C15	Pentadecano	Ga-PILC	Arcilla pilareada con cationes de galio
C16	Hexadecano	GEI	Gases de Efecto Invernadero
C17	Heptadecano	HAP	Hidrocarburos aromaticos polociclicos
C18	Octadecano	HDO	Hidrodeshoxigenación
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.	HDOL	Hexadecanol
HDPE	Ácido Hexadecanoico Propil Ester	Pt/Ga-PILC	Catalizadores de Pt soportados sobre arcilla pilareada con cationes de galio

HDS	Hidrodesulfuración	Pt/Zr-PILC	Catalizadores de Pt soportados sobre arcilla pilareada con cationes de circonio
HDT	hidrotratamiento	Pyr	Piridina
HHV	Poder calorífico superior (acrónimo del inglés Higher calorific value)	SO_x	Óxidos de azufre
IREA	Agencia Internacional de Energía Renovable	TG	Triglicérido
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	Zr-PILC	Arcilla pilareada con cationes de circonio
MBD	Millones de barriles diarios		
ME	Metil Estearato		
MO	Ácido Octadecenoico Metil Ester		
NC	Numero de cetano		
NO_x	Óxidos de nitrógeno		
ODE	Octadeceno Metil Ester		
ODEE	Ácido Octadecanoico Etil Ester		
ODEL	Octadecenal		
ODL	Octadecanal		
ODME	Octadecano Metil Ester		
ODOL	Octadecanol		
ODPE	Ácido Octadecanico propil éster		
OLP	producto líquido orgánico		
PILC	Arcillas Pilareadas		

Resumen

En el presente trabajo se realizó la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de aceite de canola (AC) y la de una molécula modelo: ácido oleico (AO), para comparar el efecto de catalizadores de arcilla pilareada con cationes de circonio y galio impregnados con platino (1% en peso). La reacción de HDO se llevó a cabo en un reactor por lotes a alta presión, para una mezcla formada por el triglicérido (o AO), dodecano como solvente y 10% peso de catalizador a una temperatura de 523 y 573 K a una presión de hidrógeno de 3 MPa. El reactor se operó a una velocidad de agitación de 1500 rpm durante 6 h de reacción. Las muestras líquidas se cuantificaron mediante cromatografía de gases y se identificaron por espectrometría de masas en un equipo Perkin Elmer modelo Clarus 580.

Para el catalizador de Pt/Zr-PILC se encontró una actividad 2.3 veces más grande que la del Pt/Ga-PILC en la HDO del triglicérido a una temperatura de 573 K. En el caso del catalizador soportado en la Zr-PILC los productos principales fueron C17 y C18 mientras que el soportado en Ga-PILC los productos son octadecanal (ODL), y octadecanol (ODOL). Lo cual indica que los catalizadores soportados en Zr-PILC presentan propiedades hidrodesoxigenantes.

Los resultados experimentales en fase líquida fueron modelados a partir de esquemas de reacción. Con base en el seguimiento de las especies, se pudo proponer las rutas de reacción para los productos del AO y del AC empleando catalizadores de Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC. Para la reacción del AO a 523 K empleando Pt/Zr-PILC, se establecieron los siguientes pasos: hidrogenación de AO a ácido esteárico; posteriormente, se redujo el grupo del ácido carboxílico formando ODL y posteriormente a través de la vía de la descarbonilación se obtuvo C17 y por la vía de la HDO C18. Mientras que para el AC empleando Pt/Zr-PILC, la ruta de reacción propuesta es más compleja con respecto a la planteada para el AO debido a la formación de compuestos oxigenados: metil, etil y propil ésteres, aldehídos y alcoholes.

Para el modelo cinético empleado, la minimización de la suma de los residuales cuadrados de los datos predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente; así como, el ajuste de los modelos cinéticos planteados, se utilizó el método de Levenberg-Marquardt. Así mismo, el algoritmo de Levenberg-Marquardt fue acoplado al método de Runge-Kutta de cuarto orden para la integración del modelo diferencial. Utilizando un programa en MATLAB.

De acuerdo con los parámetros cinéticos, la rapidez de producción de C18 es mayor que los demás productos lo cual indica que se favorece la vía de la HDO del AO. Para el caso de C17 se puede ver que la rapidez de producción se ve favorecida por la vía de la descarbonilación. En cuanto a la rapidez de velocidad de formación de ODL es la que presenta un menor valor lo cual, indicaría que es el paso controlante del sistema reaccionante.

Mientras que para el modelo del TG, la rapidez de producción de OD es mayor que los demás productos, lo cual indica que se ha favoreciendo la vía de la HDO del aceite de canola. Para el caso de C17 se puede ver que la rapidez de producción no se ve tan favorecida con respecto a las demás rutas. Uno de los pasos más rápidos es la formación del ácido esteárico lo cual indicaría que el triglicérido se rompe preferentemente separándose en ácidos grasos libres y propano. Seguido de la formación de Octadecanal como paso previo a la formación de C18. De las rutas menos favorecidas se encuentra la formación de AES, ODPE y ODEE. Así como la ruptura del triglicérido formando tres moléculas de ME.

Capítulo 1

1. Introducción y antecedentes

Las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) que resultan de la actividad humana, han aumentado sustancialmente desde que comenzó la industrialización a gran escala a mediados del siglo XIX. La mayoría de estas emisiones de GEI causadas por las actividades antropogénicas provienen principalmente de la quema de combustibles fósiles ^[1]. Las concentraciones de CO₂ en la atmósfera están reguladas naturalmente por muchos procesos que forman parte del ciclo global del carbono. El flujo o movimiento de carbono entre la atmósfera, la tierra y los océanos está dominado por procesos naturales como la fotosíntesis de las plantas. Aunque estos procesos naturales pueden absorber algunas de las emisiones de CO₂ se piensa que dichas emisiones exceden actualmente la capacidad de tales procesos de absorber carbono. Este desequilibrio entre las emisiones de GEI y la capacidad de los procesos naturales para absorber esas emisiones ha dado lugar a un aumento continuo de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero.

Datos reportados por la administración de información de Energía de los Estados Unidos de Norte América (EIA, por sus siglas en inglés) ^[3], muestran que los combustibles fósiles continúan representando el grueso del consumo de energía de dicho país y el consumo de petróleo y gas natural aumentó en 2016. En general, los combustibles fósiles representaron el 81% del consumo total de energía de los Estados Unidos en 2016, los sectores con mayor demanda de combustibles a base de petróleo fueron: el industrial 33% y el de transporte 52%. En particular el diésel crecerá más rápido que cualquier otro producto de petróleo refinado hacia 2035. Se prevé que la demanda de diésel aumentará a 26 millones de barriles diarios (MBD) en 2012 a alrededor de 36 MBD en 2035 ^[4]. Uno de los principales problemas de la quema del diésel, es la generación de contaminantes nocivos tales como: ozono, NO_x, SO_x y partículas suspendidas. Para abordar este problema, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, acrónimo del inglés) estableció normas para el contenido de S del diésel y para las emisiones de los nuevos motores. Para cumplir con los estándares de la EPA, la industria del petróleo está produciendo combustible diésel de ultra bajo S (ULSD por sus siglas del inglés), este último contiene un máximo de 15 partes por millón (ppm) de S.

Por otro lado, la escalada de los precios del crudo y la conciencia ambiental han incrementado el interés en el uso de fuentes renovables de combustible. Extensos estudios sobre producción de biocombustibles a partir de diversas materias primas renovables (lignina, celulosa hemicelulosa) y tecnologías relacionadas se han llevado a cabo años atrás ^[6-13]. Un área de interés es la transformación de aceites vegetales y grasas animales en combustibles líquidos. Además de ser una fuente renovable, el uso de

aceites vegetales tiene beneficios económicos y ambientales. Dichos aceites son neutros en cuanto a emisiones de CO₂ y presentan bajo o nulo contenido de S, N y metales. Además, es posible utilizar los aceites que salen como desechos de las cocinas (a nivel doméstico e industrial). Como tal, los aceites provienen de plantas que pueden crecer fácilmente; su producción puede ser localizada y ajustada de acuerdo con la demanda ^[6]. Los aceites vegetales (canola, coco, jatropha, palma, girasol, etc), aceites residuales domésticos y grasas animales; los cuales están compuestos principalmente por ácidos grasos libres (AGL) y triglicéridos (TG) que a su vez están ligados a AO, palmítico, esteárico y linoleico (Figura 1.1).

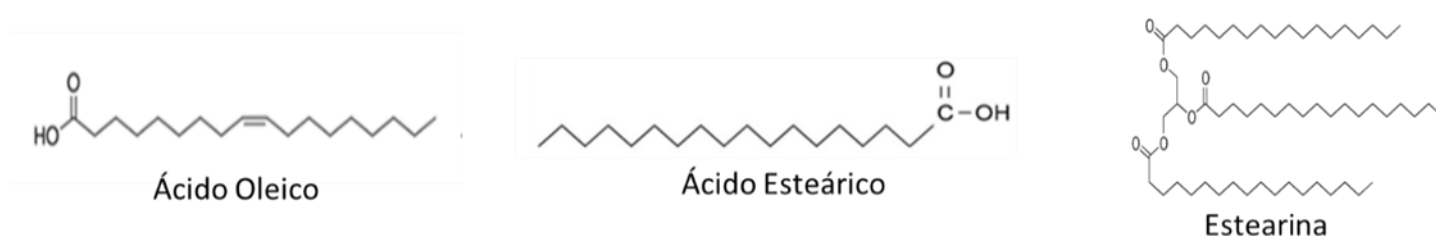


Figura 1.1 Estructuras moleculares de AO, ácido esteárico y estearina ^[4]

Uno de esos combustibles que actualmente está ganando mucha atención, es el biodiesel. Esta es una variedad de combustibles oxigenados basados en ésteres hechos de aceites vegetales o grasas animales. Existen varios métodos para la conversión de aceites vegetales en biodiesel, de los cuales el más común, es el proceso de transesterificación, en el que un alcohol se hace reaccionar con el aceite para formar ésteres y glicerol ^[7-9]. Los ésteres se separan y se usan comúnmente como una mezcla con diésel de petróleo comúnmente en una relación 20:80 para minimizar los requisitos de modificación del motor.

Otro método para la conversión de aceites vegetales en un producto de combustible utilizable es mediante reacciones de craqueo catalítico. Esto se usa actualmente en la industria petrolera y petroquímica para convertir componentes de aceite de alto peso molecular en componentes de bajo peso molecular que pueden usarse directamente o mezclarse para su uso como combustible ^[6]. Este proceso de reacción generalmente implica la mezcla de catalizadores (zeolitas y arcillas naturales), con la alimentación de aceite (alto peso molecular) a altas temperatura (750-820 K) en una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC). Aquí el producto de hidrocarburo se recoge y el catalizador gastado se dirige a un regenerador que oxida el coque que se ha acumulado en él a CO, CO₂ y H₂O para luego ser reutilizado ^[14-15].

Los hidrocarburos (n-alcanos y alquenos) obtenidos entran en el rango del diésel convencional y al ser procedente de la biomasa ^[4, 6,13] se denominan como diésel verde (DV). Se han desarrollado técnicas

alternativas para producir DV utilizando TG y AGL como craqueo catalítico, hidrotratamiento (HDT) y desoxigenación catalítica (Figura 1.2). La tecnología de craqueo catalítico se utiliza para descomponer la masa molecular elevada en fragmentos de menor masa molecular. El proceso de HDT involucra la movilización de oxígeno a través de la introducción de hidrógeno en las moléculas de ácido graso o triglicéridos, ya sea utilizando catalizador metálico o catalizadores de óxido para producir n-alcenos. Mientras tanto, la desoxigenación implica la eliminación del grupo carboxilo en el ácido graso como carbono y / o CO utilizando un catalizador metálico soportado, produciendo de este modo alcanos y alquenos como hidrocarburos como el diésel [4, 12,13, 15].

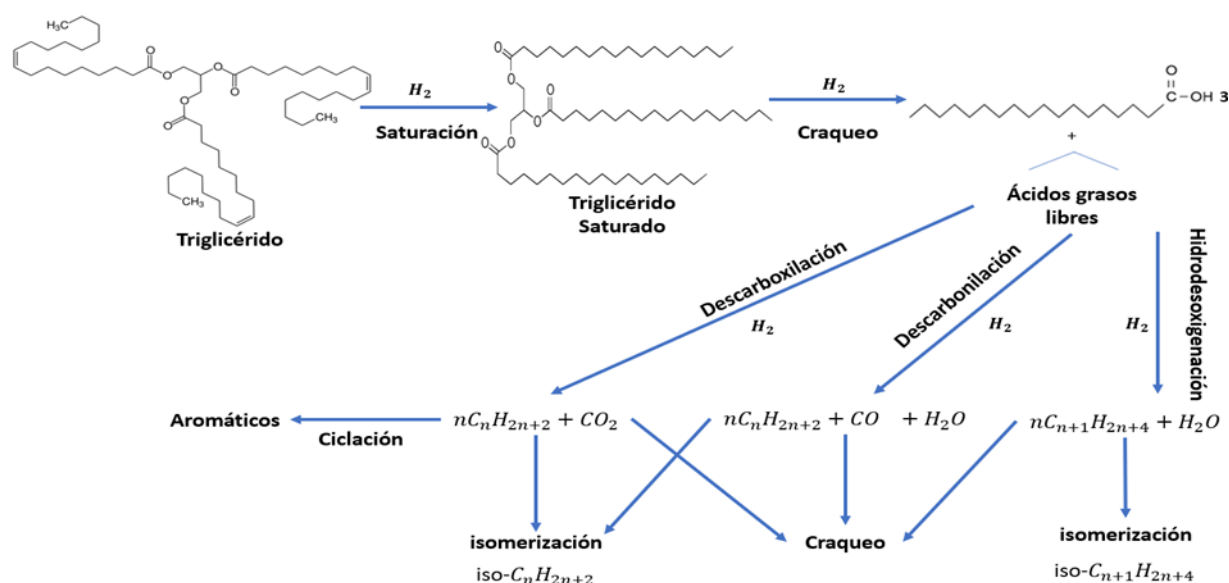


Figura 1.2 Posibles vías de desoxigenación de triglicéridos [15]

Durante los últimos años, varios investigadores informaron el mecanismo y el modelo cinético de la desoxigenación de ácidos grasos sobre el catalizador de metal soportado para producir hidrocarburos similares al diésel [16-19]. También mostraron que los parámetros de operación eran importantes para optimizar la selectividad / rendimiento del hidrocarburo tipo diésel en el proceso de desoxigenación. Los parámetros de operación incluyen el tipo de catalizador de metal admitido, tipo de alimentación, temperatura, atmósfera de reacción, velocidad de alimentación (tiempo de residencia), cantidad de catalizador y la presencia de solvente.

1.1 La bioenergía en la transición energética

Una de las fuentes de energía renovable considerada clave para transitar de un sistema energético basado en combustibles fósiles a uno basado en fuentes renovables es la bioenergía. Se estima que ésta puede jugar un papel importante en la transición energética mundial, ya que a nivel global, el potencial de la biomasa es de 135 a 340 EJ/año, lo que equivale a entre el 25 y el 60% del consumo mundial de energía en 2010 ^[22].

Los biocombustibles se obtienen a partir de la biomasa con mayor o menor grado de procesamiento, entre estos últimos se distingue a:

- Biocombustibles sólidos: pueden quemarse directamente o previa gasificación o pirólisis, para producir calor y electricidad., estos incluyen leña, carbón vegetal, residuos agrícolas, residuos forestales, pellets, briquetas):
- Biocombustibles líquidos: Son obtenidos de cultivos energéticos como caña de azúcar y oleaginosas o de aceite vegetal usado, grasas animales y otras fuentes, por ejemplo: bioetanol, biodiesel, diésel verde y bioturbosina.
- Biocombustibles gaseosos (biogas, biometano): obtenidos de los residuos municipales y estiércol; pueden generar calor y electricidad, localmente y en sistemas interconectados. Los bioenergéticos (o biocombustibles) también pueden ser clasificados de acuerdo a las tecnologías empleadas en su obtención (Apéndice A) ^[22].

1.2 Biocombustibles líquidos y diésel verde

En los países desarrollados, existe una tendencia creciente a emplear tecnologías modernas y una eficiente conversión de bioenergía utilizando una gama de biocombustibles, que se están volviendo competitivos en costos con los combustibles fósiles. La economía de los biocombustibles y sus biorrefinerías asociadas estarán conformadas por muchas de las mismas fuerzas que dieron forma al desarrollo de la economía de los hidrocarburos y sus refinerías durante el siglo pasado. Debido a los méritos ambientales de los biocombustibles, su participación en el mercado de combustibles para automóviles crecerá rápidamente en la próxima década. Ejemplo de esto son los biocombustibles líquidos son principalmente utilizados en el sector transporte. Su relevancia estriba en que pueden disminuir emisiones de GEI, NO_x, SO_x y se obtienen de fuentes renovables. Actualmente los esfuerzos van encaminados a garantizar que su producción sea sustentable, tanto los aspectos ambientales como en los

económicos y sociales. Entre las tecnologías que más avances han mostrado están las de producción de bioetanol, biodiesel, bioturbosina y DV. ^[22-26].

Los biocombustibles líquidos ofrecen un combustible alternativo para todos los tipos de motores de combustión interna que funcionan con gasolina, diésel o queroseno, incluso para uso en vehículos de pasajeros, camiones, barcos y aviones. Además, hay muchos beneficios, por ejemplo la producción doméstica de combustibles, la disminución de las emisiones de GEI, la menor dependencia de los combustibles fósiles, la mejora de las economías rurales y el aumento de la seguridad nacional. La Agencia Internacional de Energía Renovable (IREA, por sus siglas en inglés) muestra que los biocombustibles líquidos, incluidas las formas convencionales y avanzadas de etanol, biodiésel y DV, podrían representar el 10% del uso de energía del sector del transporte para 2030, más del triple que en 2017 ^[27]. Estos modos de transporte representan el 20% de la demanda total de energía del transporte y son los segmentos de mayor crecimiento en el sector del transporte. Por lo tanto, deberán desarrollarse soluciones, en particular para biocombustibles avanzados.

Dentro de los procesos en desarrollo para la producción de los biocombustibles líquidos, destaca la producción de biodiesel y la de DV. La producción de biodiesel a partir de la transesterificación de aceites vegetales es actualmente la ruta principal para la producción de biocombustibles a partir de aceites vegetales. Otra opción para la producción de biocombustibles es utilizar las refinerías de petróleo existentes ^[28]. Las refinerías de petróleo ya están construidas y el uso de esta infraestructura existente para la producción de biocombustibles por HDT de aceites vegetales requeriría una pequeña inversión en costos de capital. Las ventajas del HDT sobre la transesterificación son que tiene compatibilidad con la infraestructura actual, la compatibilidad del motor y la flexibilidad de la materia prima ^[26-27]. Actualmente, Neste Oil Corporation está agregando 3500 barriles por unidad de día a su refinería de petróleo Porvoo Kilpilahti, Finlandia, donde se produce combustible diésel a partir de aceite vegetal mediante un proceso de HDT modificado ^[28].

1.2.1 Composición y propiedades del diésel y diésel verde

El diésel convencional para el transporte (DF2) es un producto obtenido por craqueo de petróleo y consisten principalmente en alcanos no ramificados de cadena larga (C_{14} - C_{24}) con un intervalo de ebullición de 453 a 513 K, número de cetano (NC) de 44 a 67 y poder calorífico de 45 MJ / Kg ^[30]. Mientras que el Biodiesel presenta una estructura química similar (excepto por la presencia del grupo éster) de cadena larga (C_{12} - C_{22}) con un rango de ebullición más alta (523-723 K), NC entre 40 a 80 y el

valor de energía ésteres de ácidos grasos son fácilmente la sustitución de diésel. Por otro lado, el DV que proviene del HDT de triglicéridos y ácidos grasos libres está compuesto principalmente por alcanos de cadena lineal que van desde C_{15} - C_{18} . Los alcanos normales producidos tienen un alto NC (por encima de 94) mientras que el diésel típico tiene un NC de alrededor de 45. Los alcanos normales producidos también tienen buenas propiedades de flujo en frío. De hecho, una prueba de carretera de seis furgonetas de entrega postal de 10 meses mostró que la economía del combustible del motor mejoró enormemente gracias a una mezcla de petrodiesel con DV ^[29-31].

En el apéndice B se muestran las propiedades fisicoquímicas típicas de DV y del DF2, se puede notar que estas propiedades son muy similares a las del diésel, que cumplen con la norma EN 590, ASTM D 975. El DV posee un mayor NC y poder calorífico que el diésel. Las propiedades de flujo en frío y la estabilidad oxidativa de DV también son mejores que el biodiesel.

1.2.2 Disponibilidad y composición de aceites vegetales

Datos reportados por García Bustamante y Masera Cerutti ^[22], señalan que en México existe un potencial para la producción de combustibles, principalmente, etanol, DV y biodiesel. Para el caso del etanol, el potencial energético estimado es de 338 PJ empleando caña de azúcar como materia prima y 84 PJ a partir de sorgo dulce. Mientras que, para la producción de DV y biodiesel, existe un potencial de 120 PJ empleando como materia prima palma aceitera y 36 PJ con *Jatropha curcas*.

Los aceites vegetales se componen predominantemente de TG y AGL. Los TG están formados por una molécula de glicerol unida a tres ácidos grasos por un enlace éster. Es importante conocer la composición del aceite vegetal utilizado para la elección del catalizador, ya que determinará el tipo de reacciones que son probables. Los cuatro principales aceites vegetales producidos en la actualidad son el aceite de palma, el aceite de soja, el aceite de girasol y el aceite de colza ^[32]. La Tabla 1.1 muestra las propiedades típicas del aceite vegetal, incluido el contenido de agua, el índice de acidez, la viscosidad, la densidad y el poder calorífico. El contenido de agua de la mayoría de los aceites vegetales es bajo, entre 0.03% en peso y 0.47% en peso. Generalmente, el aceite vegetal no se disuelve en el agua porque las moléculas de aceite vegetal no son polares, mientras que las moléculas de agua son polares. Estos aceites vegetales tienen un índice de acidez, ya que algunos de los TG presentes en los aceites vegetales se descomponen en AGL. La viscosidad del aceite vegetal es alta debido a su larga cadena de carbonos y grandes moléculas con átomos de oxígeno. Las densidades de aceite vegetal oscilaron entre 0.84 g/ml y 0.97 g/ml. El alto contenido energético del aceite vegetal lo convierte en un combustible alternativo para reemplazar el

diésel para un uso breve, pero la deposición producida por la combustión del aceite vegetal es un problema para un uso prolongado ^[32-34].

Tabla 1. 1 Propiedades típicas de aceites vegetales

Aceite Vegetal	Contenido de humedad (wt%)	Acidez (mg KOH/g)	Viscosidad (mm ² /s)	Densidad (g/mL)	Poder calorífico bruto (MJ/kg)
Canola	0.05	1.8	87.2	0.91	39.8
Soja	0.06	0.20	32.6 a 40°C	0.84	39.5
Girasol	0.06	1.8	77.3 a 40°C	0.92	39.5
Jatropha	3.28	27.2	46.8 a 30°C	0.92	39.6
Palma	0.47	4.8	48.1	0.90	39

En la Tabla 1.2 se muestra la principal composición de ácidos grasos del aceite vegetal. La mayoría de los aceites vegetales contienen principalmente C16 y C18 ^[35]. La composición de ácidos grasos de los aceites vegetales es un factor importante que afecta el rendimiento y la calidad del biocombustible producido. Los ácidos grasos del aceite vegetal tienen una influencia en su viscosidad, punto de fusión y punto de ebullición. Además, los AG influyen en el rendimiento de los catalizadores (por ejemplo, la vida útil, la selectividad y la actividad) durante el HDT del aceite vegetal. Todos los aceites vegetales contienen AG saturados e insaturados. Los AG saturados contienen principalmente ácido palmítico (C₁₆H₃₂O₂), ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂), ácido araquídico (C₂₀H₄₀O₂) y ácido docosanoico (C₂₂H₄₄O₂). Los ácidos grasos insaturados contienen principalmente AO (C₁₈H₃₄O₂) y ácido linoleico (C₁₈H₃₂O₂).

En el futuro, será necesario seleccionar y producir una gran cantidad de aceites vegetales no alimentarios con un costo efectivo y una composición adecuada de ácidos grasos. El contenido de ácidos grasos de los bio-aceites oscila aproximadamente entre el 0.5 y el 22 % (Apéndice A.3) ^[32]. En comparación con el aceite vegetal, el bio-aceite es una mezcla más complicada que contiene muchos componentes como ácidos, alcoholes, aldehídos, éteres, furanos, cetonas y fenoles.

Tabla 1. 2 Composición principal de ácidos grasos del aceite vegetal (%).

Aceite Vegetal	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C22:0	C22:1
Canola	-	4	2	60	20	10	-	-	2.4
Soja	-	14	4	24	52	6	-	-	-
Girasol	0.09	6.33	3.45	21.6	67.8	0.09	0.23	0.22	-
Jatropha	-	15.9	6.9	41.1	34.7	0.3	-	-	-
Palma	-	35	6	44	15	-	-	-	-
Colza	-	18.9	3.4	65.8	9.2	0.2	-	-	-

1.3 Procesos para la producción de diésel verde

Para satisfacer la alta demanda de biodiesel en un escenario en el que se reemplace a los combustibles fósiles, se requerirá de la construcción de nuevas plantas lo que resultaría en una inversión costosa, además, crearía problemas adicionales relacionados con el exceso de glicerol formado durante el proceso, particularmente con respecto a su destino. Asimismo, las propiedades detergentes de los metil ésteres de ácidos grasos causan la elución de impurezas y el taponamiento de algunas partes del sistema de combustible, mientras que la solubilidad relativamente alta del agua en FAME puede causar una corrosión relativamente mayor de las partes metálicas. El HDT con aceites y grasa para producir combustibles renovables presenta algunas ventajas, como la flexibilidad de las materias primas, la compatibilidad con la infraestructura existente en las refinerías de petróleo y la compatibilidad de los productos obtenidos con los motores actuales.

1.3.1 Pirólisis de triglicéridos para combustibles y productos químicos

La pirólisis se ha investigado durante 100 años, especialmente en áreas que carecen de depósitos de petróleo es la degradación térmica de los aceites vegetales por calor en ausencia de oxígeno, lo que resulta en la producción de alcanos, alquenos, cetonas, alcadienos, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos, acroleína y pequeñas cantidades de productos gaseosos. Dependiendo de las condiciones de operación, el proceso de pirólisis se puede dividir en tres subclases: pirólisis convencional, pirólisis rápida y pirólisis instantánea [26, 35-37].

Los estudios de craqueo normalmente se han llevado a cabo en reactores por lotes a temperaturas que oscilan entre 573 a 723 K y presiones atmosféricas. Lima et al [38] realizaron un estudio aceites de soja, palma y ricino, se pirolizaron para obtener productos de combustible ligero de 503 a 673 K. Estos resultados mostraron que los aceites de soja, palma y ricino presentan un comportamiento similar dependiendo del rango de temperatura de pirólisis. Por otro lado, el aceite de palma reacciona en un rango de temperatura más bajo de 623-673 K con un mayor rendimiento en la fracción pesada. Los productos líquidos se pueden mejorar mediante la desoxigenación para obtener un combustible hidrocarburo similar al diésel.

Sin embargo, el esclarecimiento del mecanismo de reacción exacto de la descomposición térmica de los triglicéridos sigue siendo un desafío debido a la variedad de rutas y las numerosas reacciones secundarias que ocurren. Estos factores hacen que este proceso altamente complejo sea difícil de entender. A pesar de la complejidad del mecanismo de pirolisis, varios estudios ^[37, 39] han propuesto dos pasos distintos que pueden ocurrir simultáneamente para este tipo de reacción. En el primer paso, se forman especies ácidas (principalmente ácidos carboxílicos) durante la descomposición térmica de los triglicéridos a partir de la descomposición de los enlaces C-O localizados entre la porción que corresponde al glicerol y el resto de la molécula. Este paso se llama agrietamiento primario. En el segundo paso, llamado craqueo secundario, las especies obtenidas en el primer paso se descomponen, lo que conduce a la formación de compuestos orgánicos con longitudes de cadena más cortas, que incluyen hidrocarburos saturados y / o insaturados. De acuerdo con la literatura, el craqueo primario se puede explicar a través de los mecanismos de transferencia de γ -hidrógeno y β -eliminación ^[37].

El mecanismo propuesto de transferencia de hidrógeno γ para la descomposición térmica de los TGL, se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3. Con base en este mecanismo, los alquenos terminales y el triacetato de glicerol (triacetina) se obtienen como subproductos de la reacción de la porción de la molécula de triglicérido que corresponde a los ácidos grasos.

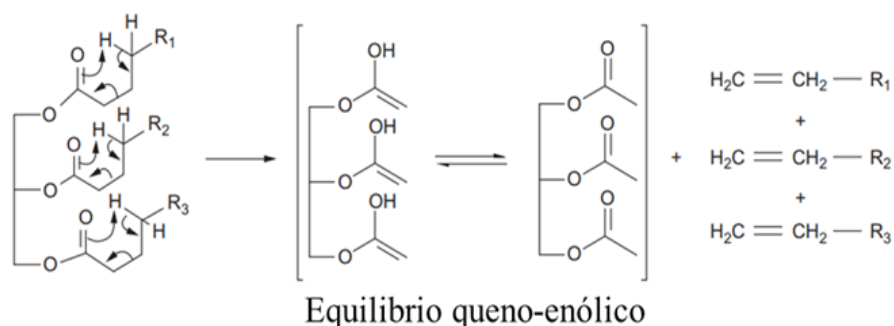


Figura 1.3 Mecanismo para la transferencia de γ -hidrógeno.

El mecanismo sugerido para la β -eliminación durante el craqueo térmico de los triglicéridos se muestra esquemáticamente en la Figura 1.4. En la molécula de TG (A), que es más ácida que las otras, la interacción del hidrógeno β con el par de electrones libres del átomo de oxígeno del grupo acilo conduce al rompimiento del enlace C-O entre la porción de glicérido y la parte restante de la cadena de carbono; esto, a su vez, conduce a la formación de una estructura intermedia (A') y dos moléculas de AGL (B). Esta estructura intermedia sufre posteriormente un reordenamiento que es responsable de la formación

de una molécula de cetena (C) y una molécula de acroleína (D). Dependiendo de las composiciones de los TG, las moléculas de ácido graso y cetena pueden tener cadenas de diferentes longitudes.

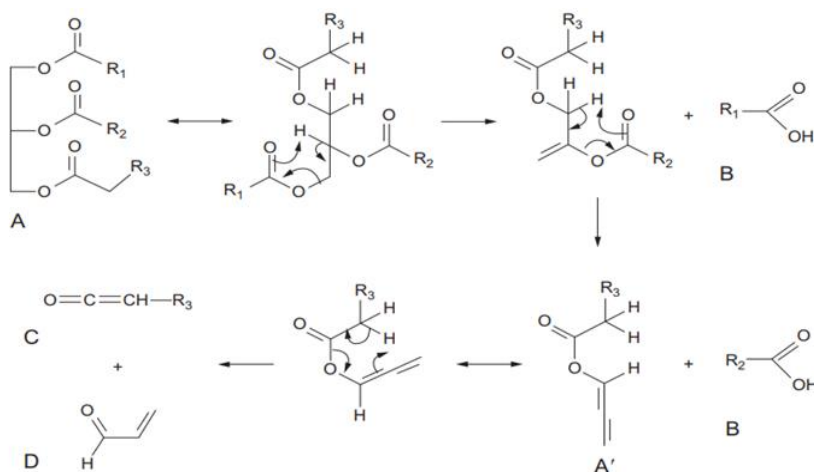


Figura 1.4 Mecanismo de β -eliminación para el craqueo de triglicéridos.

El craqueo secundario se caracteriza por la desoxigenación (por descomposición térmica) de los ácidos carboxílicos formados durante el craqueo primario. Esta desoxigenación, conduce a la formación de hidrocarburos lineales saturados y / o insaturados, puede ocurrir a partir de dos posibles vías de reacción diferentes: descarboxilación y descarbonilación ^[37-39].

A través de la ruta de descarboxilación, el grupo carboxilo del ácido graso se elimina, liberando una molécula de CO_2 y formando así una molécula de hidrocarburo parafínico. La ruta de descarbonilación produce un hidrocarburo olefínico a través de la eliminación del grupo carbonilo, lo que conduce a la formación de monóxido de carbono y agua. Independientemente de la ruta involucrada (es decir, descarboxilación o descarbonilación), el hidrocarburo formado posee menos átomos de carbono que la fuente de ácido. Las dos vías de reacción, descarbonilación y descarboxilación, pueden ocurrir simultáneamente durante un único proceso de pirólisis. Sin embargo, una ruta particular puede facilitarse mediante el uso de catalizadores y, en consecuencia, puede conducir a una distribución final distinta de los productos.

1.3.2 Hidrodeoxigenación de aceites vegetales

El HDT, es un proceso que incorpora la transformación de los ácidos grasos insaturados en el aceite vegetal en ácidos grasos saturados. Durante el proceso, la eliminación de oxígeno de la estructura de ácidos grasos se produce en forma de agua a temperaturas más altas y presiones de H_2 . Es un proceso que requiere un suministro continuo de H_2 para lograr el resultado deseado ^[31,32, 34, 39,40]. Los objetivos

principales de la HDO son reducir la relación O/C y al mismo tiempo aumentar la relación H/C ^[40]. De acuerdo a la literatura^[41], se pueden presentar varias rutas: la ruta de HDO, en la que al reaccionar con hidrógeno se produce un hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono que la cadena de ácidos grasos y dos moles de agua; la vía de DCO₂, que produce un hidrocarburo con un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso y un mol de CO₂; y la ruta de descarbonilación (DCO) que también produce un hidrocarburo con un átomo de carbono menos, así como un mol de CO y agua. La separación del oxígeno en la reacción de HDO se realiza a través de la hidrogenación del enlace C = O, la ruptura del enlace C-O y la del enlace C – C. Los hidrocarburos más grandes se forman selectivamente en presencia de un catalizador que permite la hidrogenación del enlace C = O y la escisión del enlace C – O, lo que restringe la ruptura del enlace C – C ^[39-40]. Se sabe que la ruta de la escisión de los enlaces C – C y C – O, el grado de escisión son los factores principales que determinan la selectividad de la reacción de HDO. El rompimiento del enlace C – O se produce a través de la vía de deshidrogenación para formar especies adsorbidas en la superficie y, posteriormente, la ruptura directa catalizada por sitios metálicos o por reacciones de deshidratación catalizadas por sitios ácidos presentes en el soporte del catalizador ^[41]. La Figura 1.5 muestra el mecanismo de reacción para HDO de compuestos modelo de triglicéridos y ácidos grasos como la triestearina y el ácido esteárico en hidrocarburos de cadena lineal.

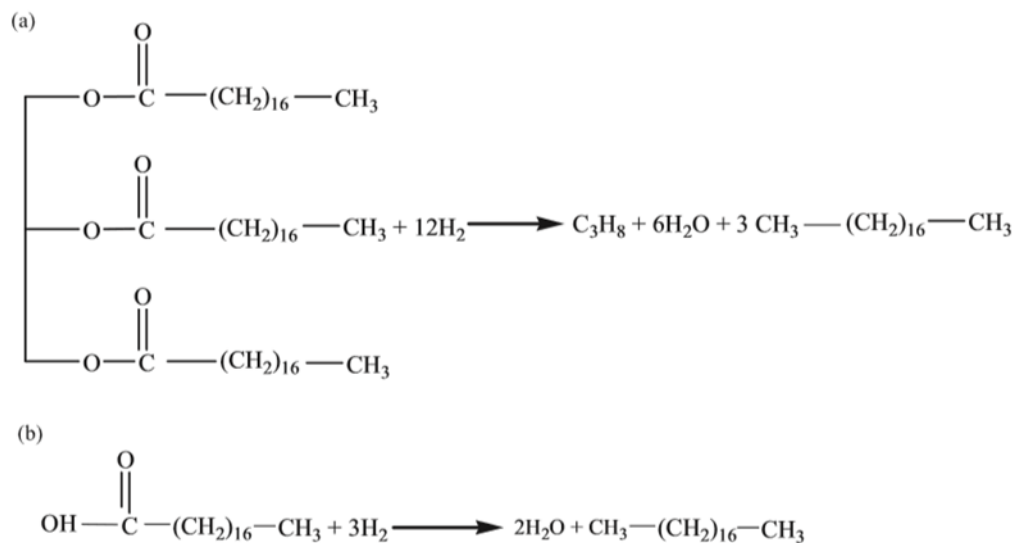


Figura 1.5 Esquema de reacción de HDO para compuestos modelo de triglicéridos y ácidos grasos (a) triestearina y (b) ácido esteárico

1.3.3 Termodinámica de la hidrodesoxigenación de aceites vegetales

Las condiciones de presión y temperatura para la reacción de HDO de AGL y TG han sido estudiadas por Azizan et al ^[42] en donde el análisis del equilibrio termodinámico se llevó a cabo utilizando el software Aspen HYSYS y simulando un reactor Gibbs (la minimización de la energía libre de Gibbs) para estudiar la interacción termodinámica entre la relación molar de hidrógeno a trioleína, la presión de reacción y la temperatura. El estudio reveló que, termodinámicamente, la proporción molar de alimentación óptima de H_2 a trioleína es de 5: 1 y la presión de 7 MPa produce una gran cantidad de productos deseados. La selectividad para C_{18} disminuye con el aumento de temperatura de 523 a 573 K, así como la relación de C_{17} / C_{18} . Los subproductos, tales como el metano y el propano, son el resultado de varias reacciones secundarias, a saber, la metanización, el craqueo térmico y la reacción inversa del gas de síntesis. Esto puede minimizarse utilizando un diseño de catalizador eficiente y efectivo.

1.3.4 Catalizadores empleados en la producción de diésel verde

Las futuras biorrefinerías tienen como objetivo mejorar la producción química sostenible e integrada. Por lo tanto, el catalizador desempeña un papel importante para garantizar una alta conversión de TG y un alto rendimiento de los productos previstos. Hay varios estudios ^[40, 41, 43-45] que discutieron el trabajo catalítico en el HDT de una variedad de materias primas que incluyen aceite vegetal, compuestos modelo y co-hidroprocesamiento con destilados de fracciones de petróleo. De modo que, la elección de los catalizadores para la HDO depende de la actividad, la estabilidad y, lo que es más importante, de la selectividad del metal y del soporte, así como de su gran área de superficie y su amplio rango de alta porosidad. El tratamiento con H_2 de TG utiliza dos tipos de catalizadores: (1) catalizadores de metales nobles, como Pd, Pt, etc. y (2) metales de transición tales como Ni, Mo, Co, W. Estos catalizadores utilizan Al_2O_3 , carbón activado, arcillas pilareadas, zeolitas, etc., como soportes ^[44].

Dado que el proceso de HDO es similar al HDT para la eliminación de S, N y metales se han reportado el uso de catalizadores convencionales en el HDO de TG y AGL, tal es el caso de óxidos de Mo promovidos con Ni, W, Co y sulfonados soportados en $\gamma-Al_2O_3$ ^[46]. Los catalizadores NiMo y NiW mostraron una mayor actividad de HDO a 623 K y 5 MPa de presión de H_2 que el catalizador de CoMo. NiW dio una mayor cantidad de hidrocarburos formados a través de la ruta DCO que los catalizadores de NiMo y CoMo. Los catalizadores monometálicos (Ni y Mo) sulfurados se encontraron menos activos que el NiMo bimetálico, siendo el catalizador de sulfuro de Ni el menos activo. Cabe mencionar que el Ni actúa como un promotor en el catalizador de sulfuro de NiMo durante la desoxigenación. Mientras que el catalizador de sulfuro de NiMo produjo tanto productos de HDO como de DCO₂ en la conversión

de aceite de colza, el catalizador de sulfuro de Ni dio exclusivamente el producto de DCO ^[37]. La eliminación de S de los sitios activos del catalizador afectó adversamente la desoxigenación de los TG (sobre CoMo). El agente de sulfuración añadido continuamente (disulfuro de dimetilo, DMDS por sus siglas en inglés) aseguró una desactivación del catalizador significativamente más lenta ^[47]. Por lo tanto, los catalizadores en la reacción de HDS requerían la adición de compuestos que contienen S en la zona de reacción para mantenerlos en la forma activa. El aumento de la temperatura de reacción de 553 a 583 K promovió la hidrocarboxilación sobre HDO a una presión constante de 7 MPa ^[46-47]. Se desea el uso de catalizadores no sulfurados y la eliminación de la etapa de sulfuración, ya que los aceites vegetales como tales no contienen S en su composición.

Es así como, a pesar de su alto costo, los catalizadores de metales nobles tienen varias ventajas sobre los catalizadores de sulfuro convencionales: (1) alta reactividad a temperatura moderada, logrando la reacción HDO eficiente en energía, (2) eliminación de S y (3) diseño de catalizador flexible, pero adaptando la fase activa al soporte.

En cuanto a los soportes, las zeolitas también se han utilizado para el HDT de TG y AGL, pero un pequeño diámetro de poros y el rompimiento debido a la acidez conducen a un menor rendimiento. Los materiales mesoporosos muestran un gran potencial como soportes de catalizador. Además, los soportes mesoporosos, como los tamices moleculares mesoporosos (MCM-41, SBA-15, SBA-16, DMS-1, etc.) ofrecen varias ventajas sobre los soportes de alúmina utilizados en los catalizadores en la reacción de HDS. En contraste con los soportes de alúminas estándar y similares a los tamices moleculares microporosos (zeolitas), los soportes mesoporosos tienen áreas específicas mayores a los 800 m²/g que pueden usarse para lograr dispersiones muy altas de la fase activa soportada y altas cargas de la fase activa. Además, los diámetros de poros más grandes (> 2 nm) en comparación con las zeolitas (0.7-2 nm) hacen que los soportes mesoporosos sean excelentes candidatos para aplicaciones donde las moléculas orgánicas grandes tengan acceso a los sitios activos bien dispersos ubicados dentro de los poros. El tamaño molecular de los TG sugiere que los soportes mesoporosos podrían usarse ventajosamente en las transformaciones catalíticas de dichos compuestos ^[47].

Janampelli & Darbha ^[48] han reportado el empleo soportes modificados con óxido reducible mejoraron la actividad y la selectividad HDO de los catalizadores de Pt. Estos catalizadores fueron activos incluso a 473 K y 0.5-2 MPa H₂. En su trabajo sugieren que los catalizadores bimetalicos del grupo VIII son más eficientes, debido al contacto electrónico entre el metal activo y los óxidos tienen una profunda influencia en la actividad y selectividad del catalizador.

La extensión de la HDO y la selectividad del producto no solo depende del catalizador, sino también de las condiciones de reacción: la temperatura, la presión y la relación de H₂ a aceite (vol./vol.). Los vapores de agua producidos durante la reacción de HDO, también son responsables de reducir la actividad, la estabilidad y la selectividad de los catalizadores, lo que finalmente reduce el grado de desoxigenación [46]. En consecuencia, para la reacción de HDO, la eliminación de agua es importante durante la reacción, porque su existencia en la mezcla de reacción es en última instancia responsable de la desactivación de los catalizadores, especialmente cuando se usan los reactores por cargas.

1.3.5 Arcillas y arcillas pilareadas para la producción de diésel verde

Tal como se mencionó en la sección anterior los catalizadores de metales nobles soportados en óxidos metálicos presentan una mayor actividad y selectividad comparada con otros materiales en las reacciones de HDO de TG y AGL. Es por ello que se buscan soportes que presenten una estructura porosa y una acidez moderada, tal es el caso de las arcillas y arcillas pilareadas.

En primer lugar, los minerales de arcilla son una clase de aluminio o magnesio filosilicatos hidratados abundantes en la naturaleza, tienen estructura en capas de dos dimensiones en una escala nanométrica. Por ejemplo, cada capa de montmorillonita está construido de uno o dos silicatos tetraédrico (Si-O) (Figura 1.6a) intercalando un óxido de metal octaédrico (Figura 1.6b) o hidróxido (M-O o M-OH; M=Mg, Al, etc.) (Figura 1.6c). Dicha estructura permite que los minerales de arcilla que poseen propiedades fisicoquímicas únicas, como gran superficie, posibilidad de expandirse y la intercambiabilidad de iones [51,52]. Por otra parte, la gran superficie de los minerales de arcilla proporciona grupos funcionales tales como Si-O-Si, -Si-O-OH y Al (M)-OH.

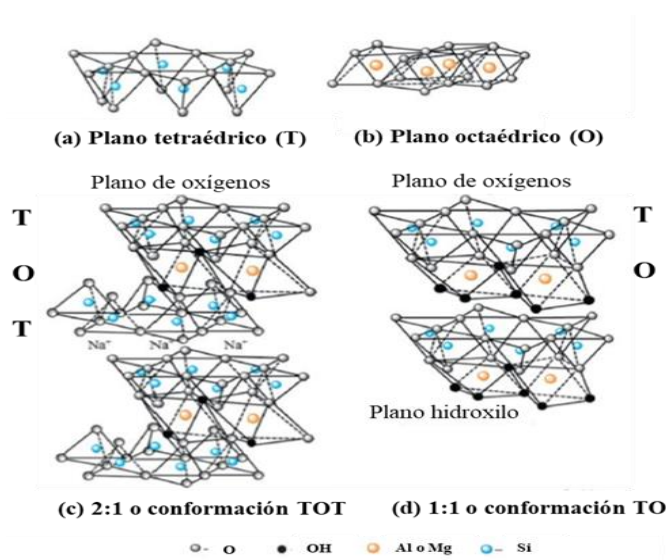


Figura 1.6 Esquemas que muestran la estructura de (a) la capa tetraédrica, (b) la lámina octaédrica, (c) 2: 1 de tipo mineral de arcilla y (d) 1: 1 de tipo mineral de arcilla.

El uso de arcillas y sobre todo arcillas pilareadas (PILC) en el proceso de HDO de aceites vegetales a DV ha recibido una atención considerable debido a su capacidad para lograr tamaños de poros grandes, pero aún deben superarse factores como la estabilidad térmica y las propiedades de coquización. Debido a esto, muchos estudios se han centrado en métodos para mejorar dicha estabilidad al tiempo que conservan o aumentan sus propiedades catalíticas. Varias investigaciones ^[49-53] han examinado cómo la introducción de varias especies de pilares altera las propiedades de PILC. Otra forma de cambiar la propiedad de los PILCs ha sido modificar las técnicas de preparación. Algunos cationes que se utilizan son: Ce, Cr, Ga, La, Si, Ti y Zr.

Kloprogge et al. ^[49], reporta la utilización de varios catalizadores de arcillas pilareadas para la obtención de DV utilizando un reactor de lecho fijo a partir de aceite de canola. Examinaron como se comportaba cada catalizador con respecto al rendimiento, selectividad y formación de coque del producto líquido orgánico (OLP). Encontraron que HZSM-5 dio el rendimiento más alto de OLP de 63% en masa, siendo la PILC la tercera con un rendimiento de 55% en masa. El OLP del PILC contenía más hidrocarburos alifáticos que los otros catalizadores y la menor cantidad de hidrocarburos aromáticos. Sus resultados mostraron que a medida que aumentaba el tamaño de los poros del catalizador, la conversión del AC, la formación de coque y la selectividad para los alifáticos aumentaban, mientras que el rendimiento de los hidrocarburos y la selectividad para los aromáticos disminuían. Esto los llevó a la conclusión de que los catalizadores de mesoporos mejoraban las reacciones iniciales de craqueo y desoxigenación necesarias para un rendimiento óptimo de combustible. También propusieron una vía de reacción para la conversión al observar los productos formados (Figura. 1.7). Después de que se produce el craqueo inicial (paso 1), se propusieron pasos de reacción adicionales para los hidrocarburos pesados y los compuestos oxigenados formados. Se cree que ambos se someten a un craqueo secundario (pasos 2 y 5) para formar productos de gas. Los compuestos oxigenados pesados también pueden desoxigenarse (paso 4) para formar CO, CO₂, metanol y acetona, mientras que los hidrocarburos pesados se someten a aromatización (paso 3) para formar hidrocarburos aromáticos C₉. Los autores sugieren que el craqueo inicial se produce en el espacio interplanar y luego se utiliza en los poros de las láminas de arcilla donde se producen más reacciones. Una de estas reacciones es la polimerización, que conduce a la formación de coque y a la obstrucción del espacio interplanar.

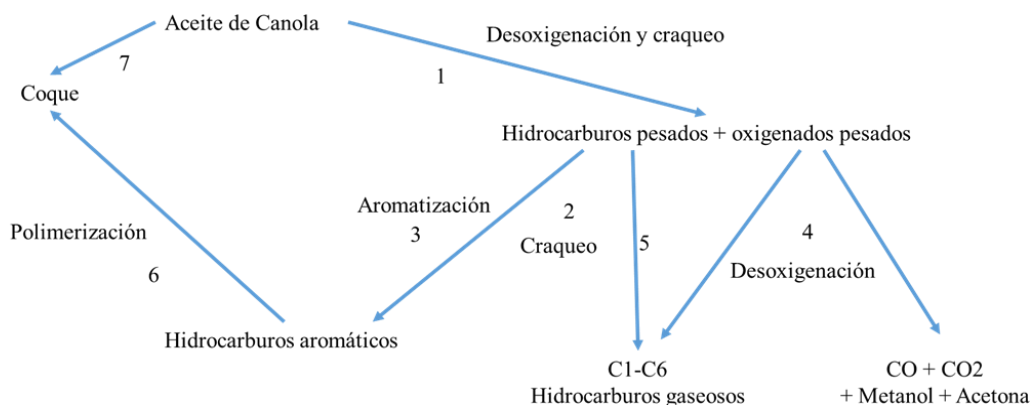


Figura 1.7 Vía de reacción para la conversión de AC utilizando catalizadores de arcilla pilareada propuesto ^[49]

Vonghia et al. ^[54] sugirieron que la reacción de craqueo inicial se produjo a través de dos mecanismos: β -eliminación y transferencia de γ -hidrógeno (Figura 1.8). Ambos se inician mediante la unión de un oxígeno carbonilo a un sitio de ácido de Lewis en el catalizador. Es posible que ambas reacciones ocurran en una molécula de triacilglicérido, pero la β -eliminación solo puede ocurrir una vez. El efecto que tuvo la selectividad de la acidez, la basicidad y la forma de un catalizador en la conversión del AC fue examinado por Idem et al. ^[55]. La acidez del catalizador de Brønsted puede mejorar las reacciones que ocurren en los pasos 2-4 y esto se confirmó por sus resultados que mostraron que la conversión de AC aumentó a medida que aumentaron la temperatura de reacción y la densidad del sitio ácido del catalizador. Dichas conversiones también se vieron favorecidas por una disminución en la velocidad del gas de fluido, ya que hubo un mayor tiempo de contacto con el catalizador. La selectividad para OLP en un reactor de lecho fluidizado fue menor que la lograda en un reactor de lecho fijo. Esto también se relacionó con el menor tiempo de contacto en el reactor de lecho fluidizado, que no permitió la formación de OLP adicional a partir de olefinas C_2 - C_5 en los pasos 4 y 5.

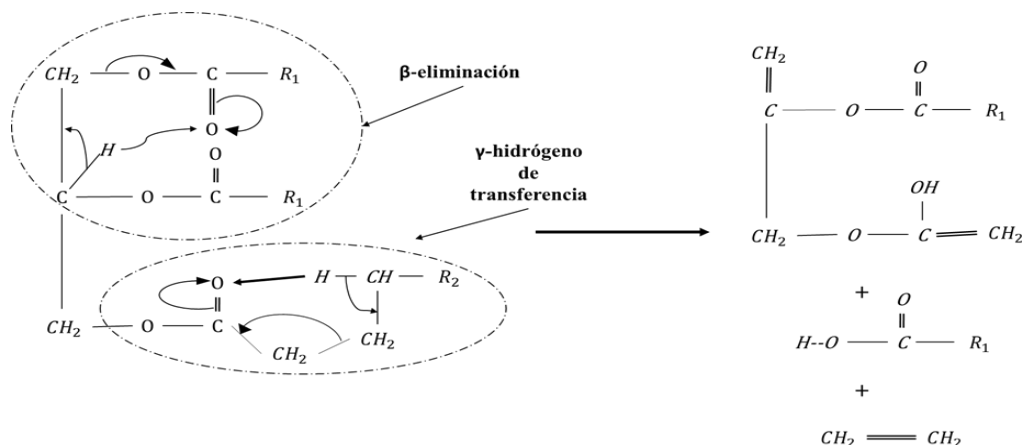


Figura 1.8 Dos posibles vías para las reacciones de craqueo a través de β -eliminación y γ -hidrógeno de transferencia

1.4. Modelado cinético del HDT catalítico de aceites vegetales

Debido a la creciente demanda mundial de energía, los biocombustibles obtenidos del HDT de aceites vegetales representan una alternativa renovable para reemplazar los combustibles fósiles. Los estudios experimentales del HDT de compuestos como AGL y TG se realizan para desarrollar rutas de reacción precisas. El desarrollo de modelos matemáticos es una herramienta imprescindible para diseñar y simular el rendimiento del reactor para predecir los rendimientos de los productos durante el HDT de estos aceites. Se requiere una mejor comprensión de los diferentes fenómenos que ocurren y de los parámetros que influyen durante este proceso por medio de modelos cinéticos y de reactores. Siendo así, la motivación que ha generado una exhaustiva revisión a varios investigadores [16, 45, 56, 57] sobre los diferentes aspectos de la cinética de reacción, desactivación catalítica, y el modelado del reactor. Se ha reportado la cinética de compuestos modelos y de materias primas reales (aceites vegetales y grasas animales) para producir biocombustibles y se discuten diferentes supuestos para el desarrollo de ecuaciones de reacción. Se ha reconocido que la desactivación del catalizador y el modelado del reactor deben ser estudiados en profundidad y apoyados con datos experimentales. Existen pocos modelos que consideran la transferencia de masa y la temperatura dentro de la partícula catalítica. Sin embargo, no hay modelos que consideren la distribución de fase y la dispersión en el estado transitorio, ni correlaciones para calcular la solubilidad del hidrógeno en este tipo de sistema.

Tirado et al. [57] indica que la complejidad de tales modelos (Figura 1.9) depende del problema a resolver y los datos experimentales disponibles para predecir la distribución del producto de reacción. Sin embargo, en algunos casos, los modelos de ley de potencia son los preferidos como el modelo cinético. Si se requieren efectos de inhibición de especies o productos reactivos, competencia por sitios activos en el catalizador o adsorción, se han utilizado modelos como Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal. Entre los parámetros involucrados en los modelos, se encontró que la temperatura y el tiempo de reacción mejoran la conversión de especies reactivas y aumentan la presión de hidrógeno para promover la velocidad de reacción de hidrogenación al inhibir los compuestos aromáticos y los alquenos. Además, una mayor concentración de especies reactivas aumenta la desactivación catalítica, ya que las reacciones descarboxilación impactan más en la actividad catalítica que las reacciones HDO. Es importante tener en cuenta que los coeficientes de velocidad de reacción dependen de la longitud de las cadenas alquílicas y del consumo de hidrógeno, debido a la instauración de los ácidos grasos. La activación del catalizador es un paso importante para generar datos al desarrollar estudios cinéticos. En la mayoría de los estudios informados, se ha llevado a cabo un proceso de reducción de catalizadores basados en metales de transición o nobles, que tiene una afinidad por las reacciones de descarboxilación.

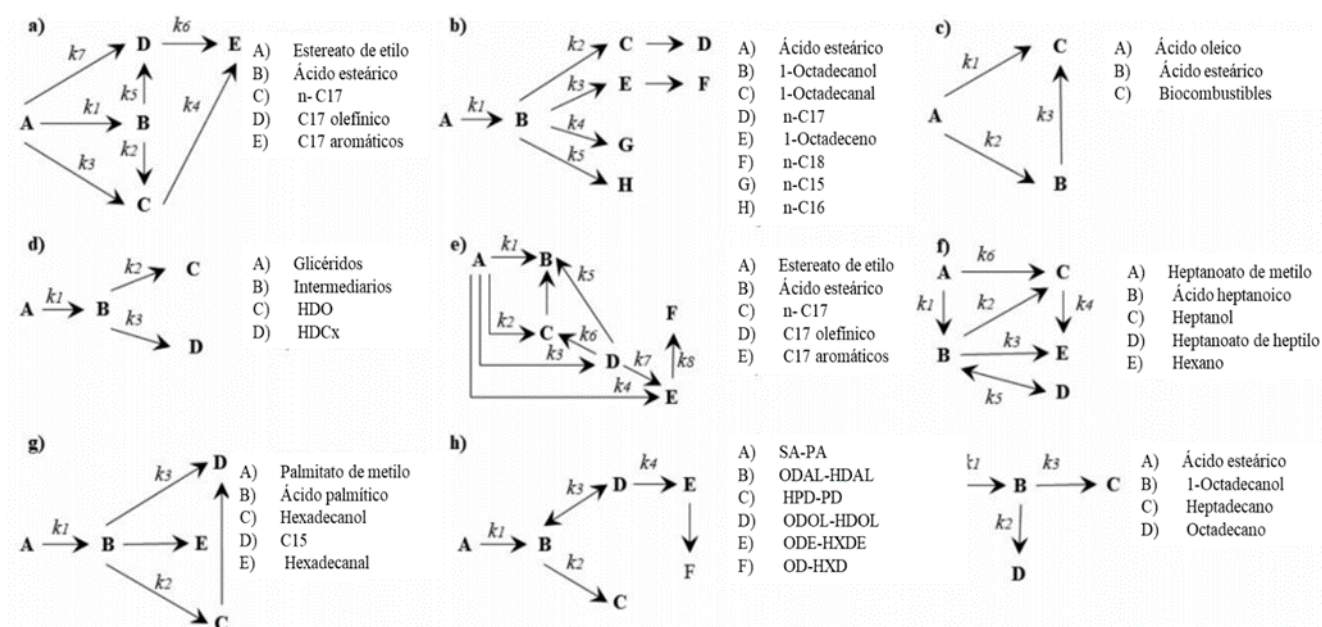


Figura 1.9 Vías de reacción para el HDT de compuestos modelo ^[55]

En el siguiente capítulo se presenta el planteamiento del problema, así como los objetivos.

Capítulo 2

2. Planteamiento del problema

2.1 Justificación

La energía obtenida a partir de la biomasa a nivel mundial corresponde al 11% con respecto a la energía total. Se estima que 46 Exajoules (EJ) de la energía primaria global se deriva de la biomasa: 85% por uso “tradicional” (leña estiércol para combustible domestico) y 15% en uso industrial combustibles. En los países en vías de desarrollo la biomasa es, en muchas ocasiones, la fuente de energía más importante, pues llega a representar cerca de 35% del total. En los países subdesarrollados, la biomasa llega a cubrir 90% de la energía suministrada, generalmente en forma tradicional o no comercial. Actualmente, la bioenergía se le conoce como una de las fuentes renovables de mayor potencial para facilitar la transición energética a los recursos renovables. Varios países han lanzado incluso iniciativas específicas, con metas muy ambiciosas, para la promoción de la bioenergía, tal es el caso de: Brasil, Australia, China, la Unión Europea, Canadá y Estados Unidos de norte América ^[19].

En México, existe la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (DOF 01-02-2008), encargada de promover la producción y el uso de biocombustibles entre ellos el biodiesel. Además, considera la viabilidad para la elaboración del biocarburante, y su adaptabilidad para el empleo de estos biocombustibles en las máquinas que funcionan con el petrodiesel. Por ejemplo, en el año 2012, la producción biodiesel es apenas de 100 barriles diarios en comparación con Estados Unidos que es de 34 mil barriles diarios, la diferencia es abismal y es necesario que este tipo de biocombustibles tenga un mejor desarrollo ya que en México se cuenta con el potencial requerido para que crezca la producción. ^[19,20].

La opción latente es el DV ya que tiene varias ventajas en comparación con el diésel de petróleo en su mayoría aspectos técnicos; entre los cuales se puede mencionar: la biodegradabilidad y reducción de la mayoría de las emisiones de gases generadores de la lluvia acida NOx y SOx.

Los aceites de cocina usados como materia prima son una buena fuente, reduciendo de forma importante los costos. La medida además permite una cultura de reúso de los desechos, resuelve el problema de disposición de aceites residuales y es ambientalmente amigable. De no hacer esto, dichos aceites domésticos usados, son depositados en el drenaje, derivando en la contaminación del agua.

2.2 Hipótesis

En la obtención de DV están involucradas rutas de reacción complejas que dependen de la naturaleza del catalizador. Para un catalizador de Pt soportado en arcillas pilareadas es posible proponer esquemas de reacción y modelos cinéticos en las reacciones de HDO de triglicéridos y AO con alta actividad y selectividad hacia compuestos de DV.

2.3 Objetivo general

Desarrollar un modelo cinético que describa el comportamiento del sistema para la producción de Diésel verde usando platino soportado en arcillas pilareadas con Zr o Ga a partir de AC y AO.

2.3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar los catalizadores de Pt soportado en arcillas pilareadas con Zr y Ga empleando fisisorción de N_2 y difracción de rayos X.
- Determinar las rutas de reacción presentes en el sistema reaccionante.
- Determinar la cinética de reacción hidrodeoxigenación de moléculas modelo como AO y AC.
- Estimar los parámetros cinéticos del modelo mediante la aplicación de técnicas de regresión no lineal.

Capítulo 3

3. Procedimiento experimental y teórico

3.1 Síntesis y caracterización de las arcillas pilareadas

A continuación, se describe el procedimiento de síntesis de los soportes y de los catalizadores de Pt, las técnicas de análisis son comentadas indicando el procedimiento y condiciones de preparación de las muestras de análisis. Se señalan además algunas consideraciones teóricas y experimentales para mejorar algunas consideraciones teóricas y experimentales para el mejor análisis e interpretación de los resultados.

3.1.1 Preparación de las arcillas Zr-PILC y Ga-PILC

Las arcillas pilareadas se sintetizaron de acuerdo con el procedimiento modificado por Colín et al. [58-60]. En este caso 10 g de bentonita (montmornillonita, Mt) se pre expande en acetona-agua hasta dispersarla en todo el volumen. Previo al pilareo se prepararon dos soluciones oligoméricas (SOL), la primera se realizó empleando cloruro de circonilo (Sigma-Aldrich) 1 M, la segunda se obtuvo mezclando una solución de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich) manteniendo una relación molar OH/Ga de 2:1 con una solución 0.1 M de NaOH, manteniendo una velocidad de mezclado de 0.01 mL/min, bajo agitación vigorosa [61]. Ambas soluciones oligoméricas se realizaron a temperatura ambiente a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó a cada una de las soluciones por goteo lento y agitación vigorosa a una temperatura de 313 K por 4 h. Finalmente, las arcillas se filtraron, se lavaron hasta la remoción total de cloruros o nitratos y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h. Se calcinaron hasta 823 K mediante calentamiento lento, Figura 3.1.



Figura 3. 1 Proceso para la síntesis de los soportes Zr-PILC y Ga-PILC de acuerdo con Colín et al [58-61]

3.1.2 Impregnación de Pt sobre Zr-PILC y Ga-PILC

Se impregnó 1% peso de Pt con 5 g del soporte Zr-PILC y Ga-PILC, por el método de impregnación en estado sólido. Se empleó acetilacetato Platino (II) (Sigma Aldrich) como sal precursora en ambos casos. Para el método de impregnación en estado sólido se utilizó 5 g de soporte y se puso en contacto con la sal precursora mediante molienda mecánica. Mientras que para el método de humedad incipiente la sal precursora de Pt (II) estaba disuelta en una solución acuosa con un volumen igual al del volumen de poro del soporte. Posteriormente, se calcinó hasta una temperatura de 673 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Los materiales con Pt se activaron en una corriente de H₂ a una temperatura de 673 K por una hora a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo gaseoso de 10 L/h. Por último, se enfriaron a temperatura ambiente al tiempo que se purgó mediante un flujo de N₂, por 30 min ^[58].

3.1.3 Caracterización de los soportes y catalizadores

En esta sección se presentan los fundamentos de las pruebas de caracterización, realizadas a los soportes y después de la impregnación de la fase activa, es decir de Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC. Los soportes de Zr-PILC y Ga-ZrPILC fueron caracterizados tanto textural como estructuralmente por diferentes técnicas de análisis. Se empleó difracción de rayos X, para determinar la estructura característica de una arcilla pilareada y se analizó texturalmente por medio de fisisorción de N₂ para determinar su área específica, volumen y tamaño de poro. ^[61].

3.1.4 Preparación de muestras para el análisis de DRX

La estructura de las arcillas pilareadas Zr-PILC y Ga-PILC se determinaron por DRX empleando la técnica de polvos por medio de un difractómetro (Figura 3.2) marca BRUKER equipado con un cátodo de cobre CuK α (λ = 1.5418 Å), en el dominio del ángulo $2\theta = 2^\circ$ a 80° con una velocidad de 2° min^{-1} . Las muestras pulverizadas fueron colocadas y presionadas en un porta muestras hasta que la superficie expuesta a la radiación quedo lo más plana y uniforme posible.

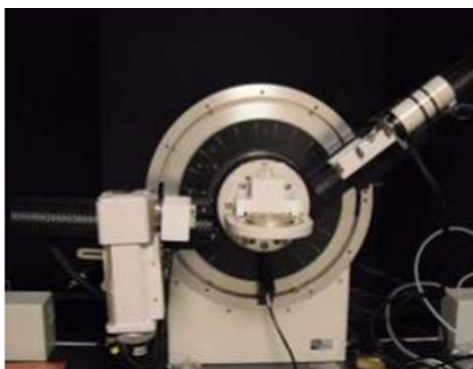


Figura 3. 2 Equipo de DRX en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.

3.1.5 Preparación de muestras para el análisis de Fisisorción de N_2

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron determinadas a una temperatura constante, 77 K, en un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2020 (Figura 3.3.). Para ello, se introdujo una cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, se debe limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura (423 K durante 24 horas). Los pesos de las muestras utilizados han oscilado en torno a 0.26 g. La superficie específica ha sido obtenida mediante el método BET, en el intervalo de presiones entre $0 < P/P_0 < 0.3$, y el volumen y distribución de tamaño de poro han sido calculados de acuerdo al método BJH, en el intervalo de presiones entre $0.42 < P/P_0 < 0.98$. Los valores se obtuvieron directamente con el software del instrumento.



Figura 3. 3 Equipo de fisisorción de N_2 Micromeritics ASAP 2020, UAM-AZC.

3.2. Espectroscopia de infrarrojo para moléculas orgánicas

La espectroscopia infrarroja es el estudio de la interacción de la luz de infrarrojo con la materia. La región del infrarrojo (del latín infra, que quiere decir “debajo” del rojo) del espectro corresponde a frecuencias que van desde valores inferiores a las frecuencias del visible hasta los valores que colindan con frecuencias más altas de microondas y radar: longitudes de onda desde unos 8×10^{-5} cm hasta 1×10^{-2} cm. Aunque los fotones infrarrojos no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen. Al igual que las transiciones electrónicas, estas transiciones vibratorias corresponden a energías específicas y las moléculas solo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencias.

La posición de una banda de absorción infrarroja se especifica por su longitud de onda (λ) medida en micras. Una micra (o micrómetro) corresponde a un millonésimo (10^{-6}) de metro, o 10^{-4} cm. Sin embargo, una unidad más empleada es el número de onda ($\bar{\nu}$), que corresponde al número de ciclos (longitudes de onda) de la onda en un centímetro. Este número de onda es simplemente el recíproco de la longitud de onda en centímetros, de acuerdo con Wade [63].

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

En la Figura 3.4 se indica que un enlace covalente entre dos átomos funciona como un resorte. Si se estira el enlace, una fuerza de restauración jala entre sí los dos átomos hacia la longitud de enlace en equilibrio. Si se comprime el enlace, la fuerza de restitución empuja a los átomos, apartándolos. Si se estira o se comprime el enlace y después se suelta, los átomos vibran. La frecuencia de la vibración de tensión depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los más ligeros.

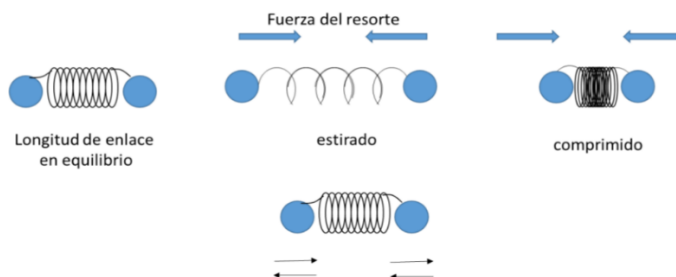


Figura 3. 4 Enlace covalente entre dos átomos asemejando a un sistema con un resorte.

Muchas de las absorciones se originan en las vibraciones de tensión de la molécula como un todo, o por vibraciones de flexión. En una vibración de flexión, las longitudes de los enlaces permanecen constantes, pero los ángulos de enlace vibran con respecto a sus valores de equilibrio.

Considerando los tipos de vibración fundamentales de una molécula de agua (Figura 3.5). Los enlaces O-H se pueden tensionar en fase entre sí (tensión asimétrica), o se pueden tensionar fuera de fase (tensión antisimétrica). El ángulo de enlace H-O-H también puede variar en una vibración de flexión, porque se tiene un movimiento como el de las tijeras.

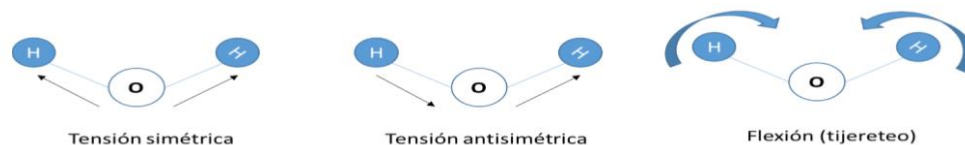


Figura 3. 5 Esquemas de los tipos de vibración para una molécula de agua.

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) se utiliza para obtener los espectros sólidos de, líquidos, semisólidos, y películas. ATR se realiza utilizando un accesorio que se monta en el compartimento de la muestra de un FTIR. Un diagrama esquemático de un accesorio de este tipo se muestra en la Figura 3.6. En el corazón del accesorio es un cristal de material transparente a la luz infrarroja de alto índice de refracción. Los materiales típicos usados son seleniuro de zinc, KRS-5 (yoduro de talio / bromuro de talio), y el germanio. Los espejos en el accesorio llevan la radiación infrarroja a un foco en la cara del cristal. Después de pasar a través del cristal. La energía infrarroja se refleja en la superficie del cristal en lugar de dejar el cristal. En la Figura 3.6 el haz de infrarrojos se refleja en la superficie del cristal tres veces antes de salir del cristal. En este caso el cristal actúa como una guía de onda para la radiación infrarroja, que seguirá a la forma del cristal de la misma manera el agua sigue la forma de una manguera en la que está fluyendo. Una vez que la radiación infrarroja es el interior del cristal, una onda estacionaria de la radiación está configurada, llamada onda evanescente. Una propiedad única de la onda evanescente es que es ligeramente más grande que el cristal, y por lo que penetra una pequeña distancia más allá de la superficie del cristal en el espacio. Esto se ilustra en la Figura 3.6, donde se muestra una pequeña cantidad de haz de IR penetrante encima y por debajo del cristal. Una muestra se pone en contacto con el cristal puede interactuar con la onda evanescente, absorber la radiación infrarroja, y tienen su espectro de infrarrojos detectada. La onda evanescente es atenuada por la absorbencia muestras, de ahí el nombre de ATR. Un buen contacto entre la muestra y el cristal es crítico para asegurar la onda evanescente penetra en la muestra, Smith ^[62].

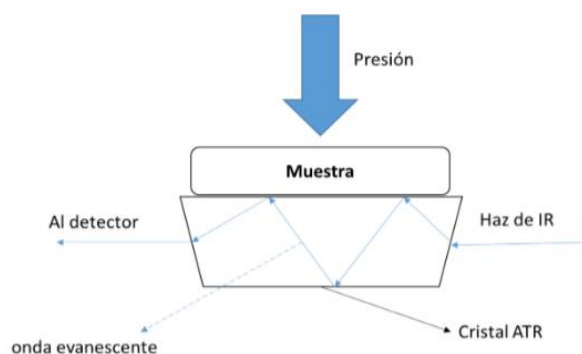


Figura 3. 6 Esquema de un accesorio de ATR

3.2. 1 Análisis de muestras líquidas a través de FTIR

Con el propósito de determinar las especies formadas de las muestras líquidas después de reacción se realizó un análisis rápido por FTIR. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro de IR marca Perkin Elmer modelo FRONTIER con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR, del acrónimo en inglés) a una resolución espectral de 4 cm^{-1} , en un rango espectral de $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$ y 50 scans.

3.3 Evaluación Catalítica

Las reacciones de HDO del AO (Sigma-Aldrich, 90%) y el AC (marca registrada comercial) se realizó en un reactor por lotes de alta presión (Parr Instruments) equipado con agitador de propela y mantilla de calentamiento (Figura 3.7a y Figura 3.8). Inicialmente, el reactor se cargó empleando 50 ml de n-dodecano, 2.5 g de AC o AO y 10 % en peso de catalizador (Pt/ Zr-PILC y Pt/ Ga-PILC) y cerró herméticamente. Inicialmente se realizó una prueba para asegurar que no se produzca ninguna fuga suministrando a la cámara del reactor 30 MPa de N_2 durante aproximadamente 10 minutos. Después se llevó al reactor a la temperatura de operación de 523 o 573 K. La temperatura del reactor fue controlada por un controlador de temperatura PID con una precisión de $\pm 1\text{ K}$. una vez alcanzada la temperatura de operación se presurizo el sistema a 30 MPa de H_2 . La mezcla de reacción se agito continuamente a 1500 rpm. Para el análisis de las muestras líquidas se utilizó la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), empleando un cromatógrafo de la marca Perkin Elmer Clarus 580 y un espectrómetro de masas Clarus SQ 8 S (Figura 3.7 b). La columna empleada para realizar dicho análisis fue una Elite-Wax (Crossbond Carbowax-PEG), Perkin-Elmer, con una longitud de 30 m y un diámetro interno de 0.32 mm. La temperatura en el inyector fue de 225°C y una rampa de calentamiento en el horno de 160 a 230°C (Figura 3.9). El gas de acarreo empleado fue helio (He) con un flujo constante

de 1 ml/ min. Cabe mencionar que la mayor parte de la experimentación se realizó en el Laboratorio de Análisis de Procesos, edificio W planta baja en UAM-AZC; salvo DRX y fisisorción de N_2 , análisis que se llevaron a cabo en instalaciones de la UAM unidad Iztapalapa.



a)



b)

Figura 3. 7 a) Reactor presurizado marca Parr Instruments, Laboratorio de Análisis de Procesos UAM-AZC y b) Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas

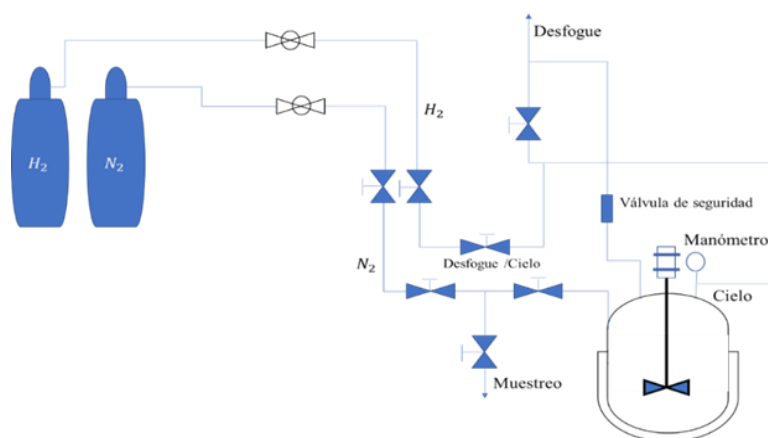


Figura 3. 8 Sistema de reacción

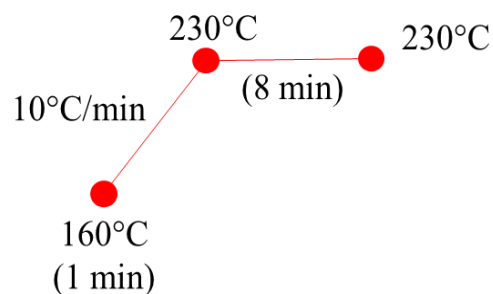


Figura 3. 9 Rampa de calentamiento en el horno

3.4 Estimación de parámetros para modelos cinéticos

La ecuación 3.1 sirve de punto de partida para el desarrollo de métodos de regresión lineal y no lineal. Dependiendo de la rigurosidad del modelo puede ser ajustado con regresión lineal. Sin embargo, la estimación de parámetros de modelos cinéticos multirespuesta basados en adsorción competitiva deben ajustarse aplicando métodos de regresión no línea ^[64]. Para determinar un modelo cinético, generalmente

las variables de control son conocidas, estas variables de control pueden ser las concentraciones iniciales de los reactivos, temperatura y presión del sistema por lo cual la ecuación (3.1) se puede expresar como,

$$\frac{dy}{dx} = g(x, y, P) \quad (3.1)$$

Para la aplicación de la ecuación (3.1) a modelos cinéticos se puede tomar la forma de la ecuación 3.2.

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (3.2)$$

para i componentes en la reacción, j reacciones en el esquema de reacción, $v_{i,j}$ coeficientes estequiométricos de la especie i en la reacción j , r_j ecuaciones de velocidad de reacción, y $N=N(P, N, t)$ moles de las especies i en cualquier tiempo t .

Entonces, la aplicación de algún método de regresión no lineal se lleva a cabo minimizando el cuadrado de los residuos de los datos experimentales y los datos predichos por modelo cinético (ecuación 3.2), esto se representa por la ecuación 3.3.

$$\min_P Q(P) = \min_{P \in R^n} \sum_{i=1}^c \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^n (\tilde{N}_{i,k,l} - N_{i,k,l}(P, N, t))^2 \quad (3.3)$$

para c variables dependientes, m datos experimentales en cada arreglo de experimentos y n arreglos experimentales.

La ecuación anterior puede ser simplificada para fines prácticos, esto se hace mediante el agrupamiento de datos experimentales, es decir hacer que el conjunto de datos de la variable i , sea un solo arreglo de $\sum_l m \times 1$ es decir, un vector contiene todas las observaciones de la variable i , con lo cual la expresión 3.4 resulta en:

$$\min_P Q(P) = \min_{P \in R^n} \sum_{i=1}^c \sum_{k'=1}^{m'} (\tilde{N}_{i,k'} - N_{i,k'}(P, N, t))^2 \quad (3.4)$$

para $m' = \sum_l m$, datos experimentales para la variable i .

La condición necesaria para obtener el mínimo de la ecuación 3.4 se hace mediante la derivada parcial con respecto a los parámetros. Constantinides et al. ^[64] y Salmi et al. ^[65] presentaron en desarrollo de la definición del método de Levenberg-Maquardt (LM), el cual se presenta con la ecuación 3.5.

$$\Delta P = \left[\lambda I - \sum_{i=1}^c w_i (J_i' J_i) \right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^c w_i J_i' (\tilde{N}_i - N_i) \right] \quad (3.5)$$

donde \mathbf{J}_i representa el jacobiano de $\mathbf{N}_i(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t)$ con respecto a los parámetros \mathbf{P} , w_i es la ponderación para cada variable dependiente, \mathbf{I} es la matriz identidad que multiplica al parámetro de Marquardt, λ . Para m' datos experimentales por componente i .

Para el desarrollo de la ecuación (3.5) se requiere del cálculo del jacobiano para cada uno de los datos predichos, es decir:

$$\mathbf{J}_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_{i,1}}{\partial P_1} & \cdots & \frac{\partial N_{i,1}}{\partial P_q} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial N_{i,m'}}{\partial P_1} & \cdots & \frac{\partial N_{i,m'}}{\partial P_q} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

para q parámetros y m' datos experimentales para la variable i .

El cálculo de ponderaciones por medio de las varianzas asociadas a cada variable dependiente del sistema, las cuales están dadas por:

$$w_h = \frac{1/\sigma_h^2}{\sum_i c_i} \quad (3.7)$$

para el componente h que pertenece a los componentes i .

Las varianzas σ_i se calculan con:

$$\sigma_i = \frac{\sum_{k'} (\tilde{N}_i - N_i(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t))^2}{c - q} \quad (3.8)$$

para q parámetros.

El algoritmo con el que se aplica el método de Levenberg-Marquardt se describe mediante la Figura 3.10. El algoritmo se apoya de métodos para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales y ecuaciones algebraicas para la obtención de los datos predichos por el modelo.

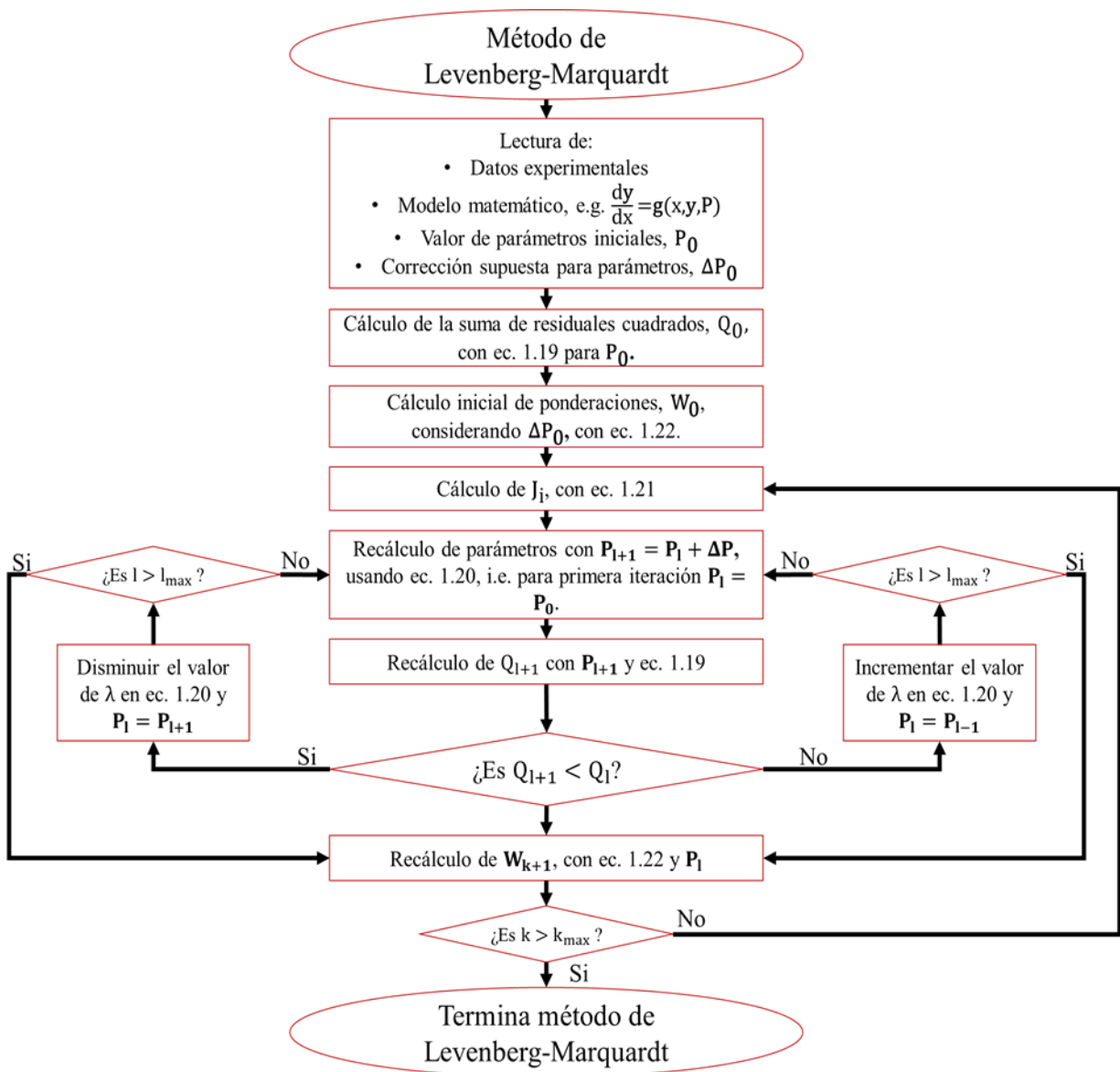


Figura 3. 10 Algoritmo del método de Levenberg-Marquardt para la estimación de parámetros

Capítulo 4

4. Análisis y discusión de resultados

4.1 Resultados de los análisis estructurales y texturales

A continuación, se muestran los resultados de los análisis estructurales por DRX y texturales por Fisisorción de N_2 de los soportes y de las muestras impregnadas de Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC.

4.1.1 Resultados de DRX

En la Figura 4.1, se muestran los patrones de DRX de los soportes y la arcilla sin modificar. De acuerdo con la ficha cristalográfica JCPDS (No.1318-93-0) se observan los picos característicos de la arcilla tipo bentonita en las posiciones 2θ de 9.2, 18.6, 28.1, 35.4, 48.1 y 62.2° correspondientes a los planos $d(001)$, $d(110)$, $d(113)$, $d(104)$, $d(114)$ y $d(061)$, respectivamente. Después de la intercalación, el patrón de DRX para la Zr-PILC (Figura 4.1 a) presenta un corrimiento del pico principal $d(001)$ hacia la izquierda en la posición 2θ igual a 4.5° . Este corrimiento es debido a un aumento en el espacio interlaminar de la PILC indicando que los cationes de Zr se incorporaron a la arcilla. La distancia interplanar, calculada a través de la Ley de Bragg es igual a 1.8 nm mayor al estimado para la arcilla sin modificar (0.97 nm).

Para el caso de la Ga-PILC, se observa una serie de picos semejantes a los encontrados para la Zr-PILC. En particular, el pico principal aparece a una posición 2θ igual a 7.5° (Figura 4.1 b). Este pico es ancho y de baja intensidad, sugiriendo que durante la síntesis hubo un re-arreglo de las láminas del tipo casa de naipes, reportado por Klopogge et al. ^[49], por lo que se esperaría una disminución en el espaciado interlaminar.

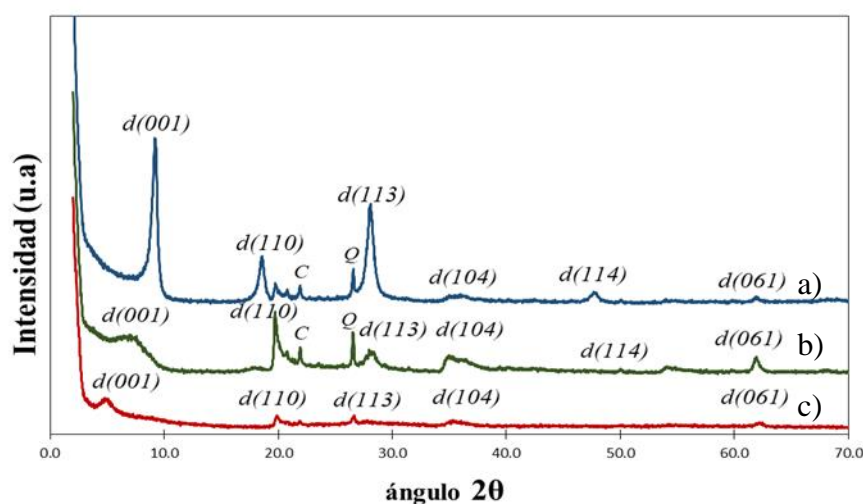


Figura 4. 1 Patrones de DRX de a) Bentonita, b) Ga-PILC y c) Zr-PILC.

4.1.2 Resultados de Fisisorción de N₂

En las Figuras 4.2 a-c aparecen las isothermas de adsorción-desorción de los soportes, arcilla natural y de los catalizadores de Pt así como el de la arcilla original, respectivamente. En esta Figura, se muestran tres regiones características de los materiales de arcilla. La región I, representa que a una presión relativa baja hay una formación de una monocapa de moléculas adsorbidas en la región de microporos, mientras aumenta la presión relativa se da lugar a una adsorción en mono y multicapas, lo cual indica que el espesor del adsorbato se incrementa gradualmente hasta alcanzar la condensación, este comportamiento se presenta por lo general en materiales meso a macroporosos. El punto B (designado así por la IUPAC) es casi lineal de la isoterma (región II), esto nos indica que está completa la monocapa y empieza la adsorción en multicapas. La histéresis que aparece en el rango de multicapas está asociada con la condensación capilar en materiales mesoporosos (región II). La histéresis que se presenta en Zr-PILC (Figura 4.2a) pertenece al tipo H3, característicos de aglomerados de partículas que forman poros en forma de cuña o de placas paralelas, comunes en materiales tipo esmecita intercambiada con cationes. En el lazo de desorción (región II) une a los puntos de adsorción en el rango de p/p_0 igual a 0.43, corresponde a un mecanismo que ocurre en poros en tipo tintero. La Figura 4.2 b) muestra la isoterma adsorción- desorción típica de Zr-PILC de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, corresponde al tipo II de una adsorción libre en monocapa y multicapa. En las Figuras 4.2 a) y 4.3 a) y 4.3 b) que corresponden a Pt/ZrPILC, Pt/Ga-PILC y Ga-PILC respectivamente, presentan isothermas y lazos de histéresis similares.

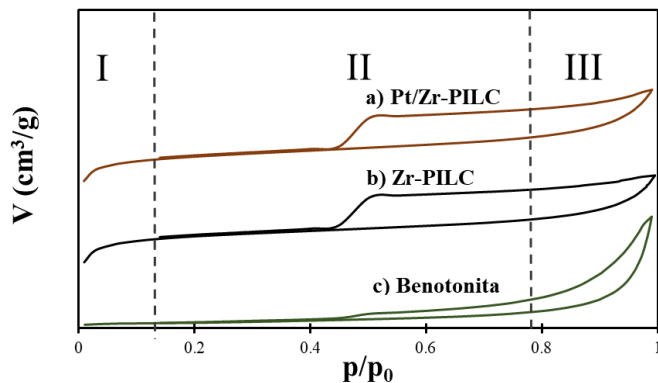


Figura 4. 2 Isotherma de adsorción-desorción de a) Pt/Zr-PILC, b) Zr-PILC y c) Bentonita

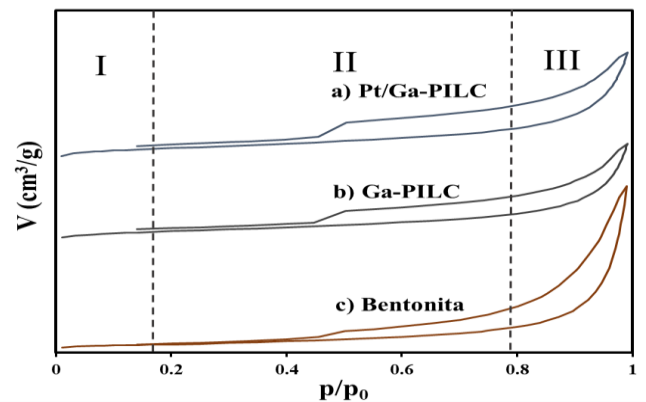


Figura 4. 3 Isotherma de adsorción-desorción de a) Pt/Ga-PILC, b) Ga-PILC y c) Bentonita

Respecto a la distribución de poro estimado a través del análisis numérico de los datos de adsorción usando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), en la Figura 4.4 se muestran los catalizadores Pt soportados en Zr-PILC y Ga-PILC, respectivamente, muestran una distribución homogénea de diámetros

de poro cercanos a 4 nm. Esto nos indica que Zr-PILC presenta un tamaño de poro amplio y no se altera con la impregnación de Pt.

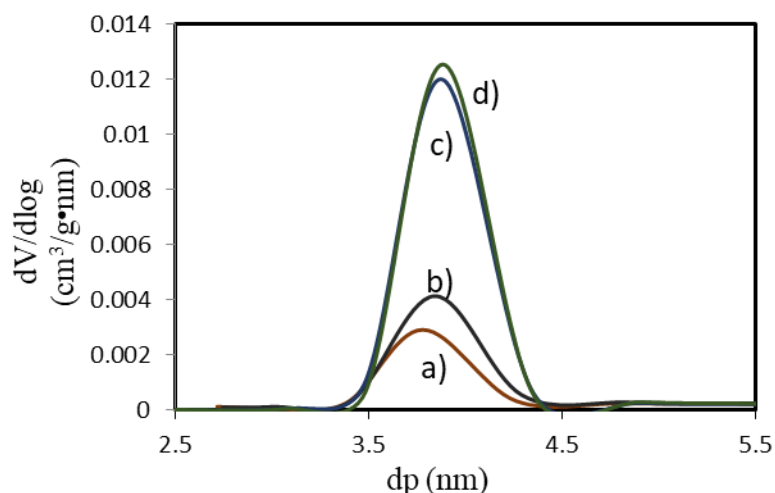


Figura 4. 4 Distribución de diámetro de poro obtenido por el método BJH de a) Ga-PILC, b) Pt/Ga-PILC, c) Zr-PILC y d) Pt/Zr-PILC

Los resultados de área superficial (S_{BET}) se determinaron a presiones relativas P/P_0 en un intervalo de 0 a 0.25, volumen de poro (V_P) se evaluaron a $P/P_0 = 0.99$ y diámetro de poro (d_P) se determinaron por medio del método (BJH). Los resultados se muestran en la Tabla 4.1 de los soportes (Zr-PILC y Ga-PILC) antes y después de la impregnación de Pt, comparado con el material sin modificar (bentonita).

Tabla 4. 1 Propiedades texturales de soportes antes y después de la impregnación de Pt.

	S_{BET} (m^2/g) ^a	V_P (cm^3/g) ^b	d_P (nm) ^c
Arcilla original	10.0	0.09	0.97
Zr-PILC	211.3	0.19	3.87
Ga-PILC	23.0	0.26	3.77
Pt/ Zr-PILC	191.8	0.19	3.88
Pt/ Ga-PILC	27.9	0.26	3.84

^a S_{BET} : área BET; ^b V_P : Volumen de poro; ^c d_P : diámetro de poro; ^d d_{001} : espacio interlamilar.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, se observa que el soporte de arcilla pilareada con cationes de circonio presenta un área superficial de $211.3 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para el caso del soporte con cationes de galio el área es de $23.0 \text{ m}^2/\text{g}$ y arcilla original $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Se puede ver que la modificación para Zr-PILC fue satisfactoria ya que el área superficial aumentó casi 20 veces en relación con la bentonita sin modificar. Por otro lado, para el soporte Ga-PILC se presenta un aumento de área mínimo de 2 veces el área original de la arcilla. Para el caso de los soportes con la fase activa de Pt, el área para

Zr-PILC se observa una disminución de área que es $191.8 \text{ m}^2/\text{g}$, es menor con respecto al soporte, esta disminución se debe a la impregnación de la fase activa. Para Pt/Ga-PILC tenemos un área de $27.9 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2 Evaluación Catalítica y cinética de reacción

En esta sección se presentan los resultados de actividad de los catalizadores descritos en los capítulos anteriores: Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC. Se observa una clara influencia de las propiedades fisicoquímicas del soporte en la actividad y selectividad en las reacciones de HDO de AO y AC. Los resultados de actividad se correlacionaron con las propiedades obtenidas en la caracterización. Además, se establecieron rutas de reacción con base en las especies detectadas para el AO y el aceite de canola. Una vez establecidas las rutas de reacción se propusieron sistemas de ecuaciones de velocidad de reacción y se estimaron las constantes cinéticas.

4.2 Evaluación Catalítica y cinética de reacción

Se analizaron los resultados de actividad de los catalizadores descritos en los capítulos anteriores: Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC. Se observa una clara influencia de las propiedades fisicoquímicas del soporte en la actividad y selectividad en las reacciones de HDO de AO y AC. Los resultados de actividad se correlacionaron con las propiedades obtenidas en la caracterización. Además, se establecieron rutas de reacción con base en las especies detectadas para el AO y AC. Una vez establecidas las rutas de reacción se propusieron sistemas de ecuaciones de velocidad de reacción y se estimaron las constantes cinéticas.

4.2.1 Análisis por Espectroscopia de FTIR

Se realizó un análisis rápido de los productos de la reacción empleando espectroscopia de IR. La Figura 3 muestra los espectros de IR de los sistemas: AO-dodecano (Figura 4.5a) antes de reacción, la muestra líquida obtenida después de la reacción (HDO LIQ, Figura 4.5 b), sólido blanco obtenido después de la reacción (Figura 4.5 c) y el espectro del ácido esteárico (ACES, Figura 4.5 d). En estos espectros, se pueden observar en la región de 3200 a 2800 cm^{-1} bandas de estiramiento C-H características de hidrocarburos alifáticos, específicamente grupos metilo (CH_3 -) y metileno ($-\text{CH}_2$ -), mientras que en la banda de 1460 y 1380 cm^{-1} corresponde a vibraciones de deformación de los grupos (CH_3 -) y ($-\text{CH}_2$ -) respectivamente. Además, en la banda de 720 cm^{-1} corresponde al grupo $-(\text{CH}_2)_n$ con $n \geq 4$ típica para hidrocarburos de cadena larga. Mientras que la banda característica del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) la cual se encuentra en los 1700 cm^{-1} , esto último nos da información de la presencia de un ácido carboxílico proveniente del AO. Después de reacción el espectro de la Figura 4.5b se puede ver una disminución en la intensidad de esta banda debido a la remoción del oxígeno. El espectro de la Figura 4.5c (sólido blanco)

correspondería también al ácido esteárico (Figura 4.5 d), lo cual indica que la reacción favorece la hidrogenación de las insaturaciones presentes en el AO.

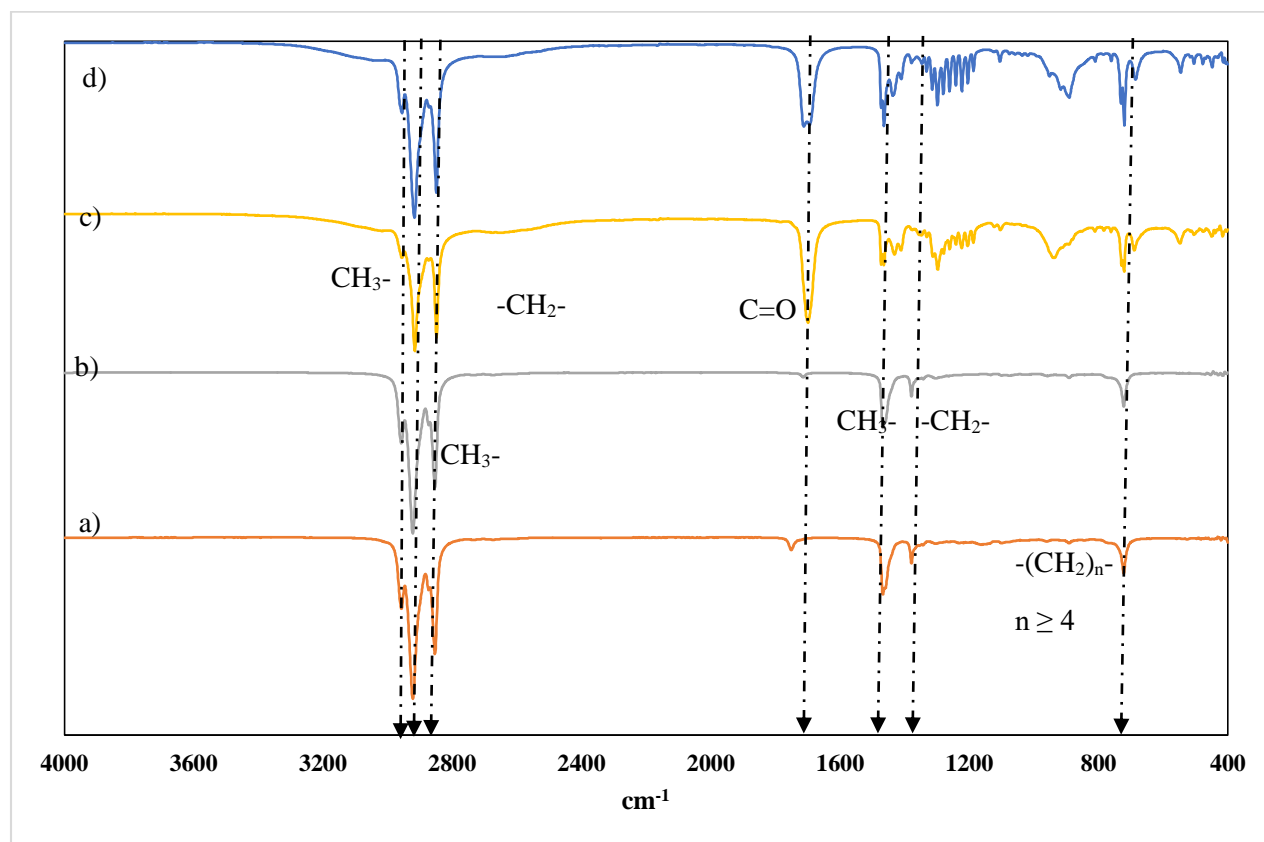


Figura 4. 5 Espectros de IR de: a) AO-Dodecano, b) Productos de la reacción, c) ácido esteárico d) Solido blanco obtenido después de la reacción

4.2.2 Hidrodesoxigenación de AO empleando catalizadores de Pt soportados en Zr-PILC y Ga-PILC

En la Figura 4.5 se encuentran las distribuciones de productos obtenidos para la HDO de AO a 523 (Figura 4.6 a) 573 K (Figura 4.6 b) K y 3 MPa de H_2 . En la cuales se puede apreciar que para los soportes Zr-PILC y Ga-PILC a ambas temperaturas se obtuvieron hidrocarburos alifáticos de diez, once y trece átomos de carbonos de longitud (C_{10} , C_{11} y C_{13}), al analizar los espectros de masas de cada uno de ellos se lograron identificar especies tales: n-decano, n-undecano y n-tridecano, lo cual estaría relacionado con las propiedades hidrogenantes e hidrocraqueantes de estos materiales, debido a su acidez moderada y presencia de sitios ácidos del tipo Brönsted. Además, se encontró la presencia de algunos compuestos oxigenados, tal es el caso de metil estearato (ME) en una proporción menor al 20 % para el soporte Zr-PILC a 523 K y al aumentar la temperatura hasta 573 K se puede apreciar que la presencia de

este ME es menor al 10 %. La presencia del metil ester indica que este tipo de materiales favorecen la formación de metanol debida por la reducción del CO a CH₃OH, lo cual se considera una reacción del tipo Fischer-Tropsch, (Apéndice A.2.1) el metanol formado favorece la reacción de esterificación del ácido esteárico formado por la saturación del AO inicial. Esto último es diferente a lo observado en otros soportes por ejemplo zeolitas donde el CO no se reduce a metanol.

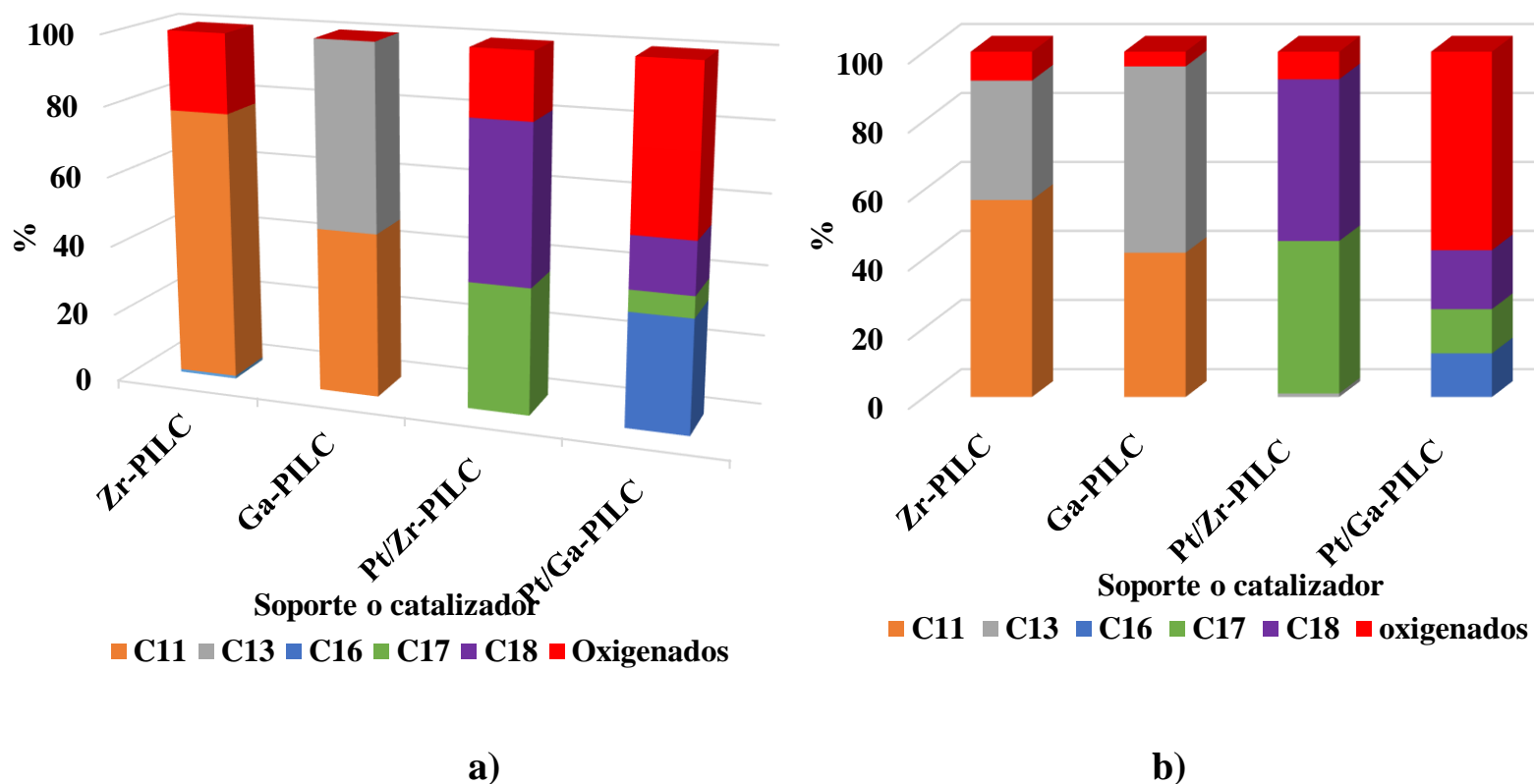


Figura 4. 6 Efecto del catalizador o soporte en la distribución de productos del AOL a 3 MPa de H₂, a) 523 K y b) 573 K

Para el caso del soporte Ga-PILC se puede observar que a la temperatura de 573 K se favorece la formación de ME alrededor del 8%, mientras que para C11 y C13 se mantienen en un rango de abundancia del 40 y 50 %, respectivamente, por lo cual el efecto de la temperatura solo está en términos de la formación del ME. En el caso del soporte Ga-PILC, a pesar de su área específica (Tabla 4.1) presenta un área nueve veces menor que la Zr-PILC, favorece la producción de productos hidrocraqueados, tal es el caso de n-undecano, n-tridecano y una proporción de ME lo cual se puede relacionar con un mayor carácter ácido con respecto la arcilla modificada con circonio.

Por otro lado, la distribución de productos para la HDO de AOL empleando los catalizadores Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC es diferente con respecto a los soportes ya que al incorporar el Pt se aprecia la formación de hidrocarburos alifáticos de cadena de C16 a C18 y un incremento en la formación de productos oxigenados tal es el caso de alcoholes, aldehídos y metil ésteres. Lo cual es un indicativo que el metal y el soporte en conjunto presentan propiedades hidrogenantes, hidrodeoxigenantes e hidrocraqueantes. El análisis por espectrometría de masas indica que los productos alifáticos obtenidos son: n-hexadecano (C16), n-heptadecano (C17) y n-octadecano (C18). Mientras que para el caso de compuestos con presencia de oxígeno en su estructura se encuentran el ME, metil oleato (MO), octadecanol (ODOL) y octadecanal (ODL). Al utilizar el catalizador Pt/Zr-PILC a 523 K se favoreció la vía de la HDO ya que el producto con mayor abundancia es C18 con el 45 %, en esta vía el oxígeno presente en el ácido carboxílico es removido formando el hidrocarburo alifático en este caso C18 y agua. El seguimiento de las especies obtenidas para este sistema reaccionante se puede apreciar en la Figura 4.7 en la cual se corrobora que las especies con mayor presencia son C17 y C18. Además, se puede observar que la concentración de los compuestos oxigenados ME, ODME y ODL va en aumento hasta tiempos mayores a los 150 min y después va decayendo lo cual sería un indicativo que estos se consumen para formar C17 y C18.

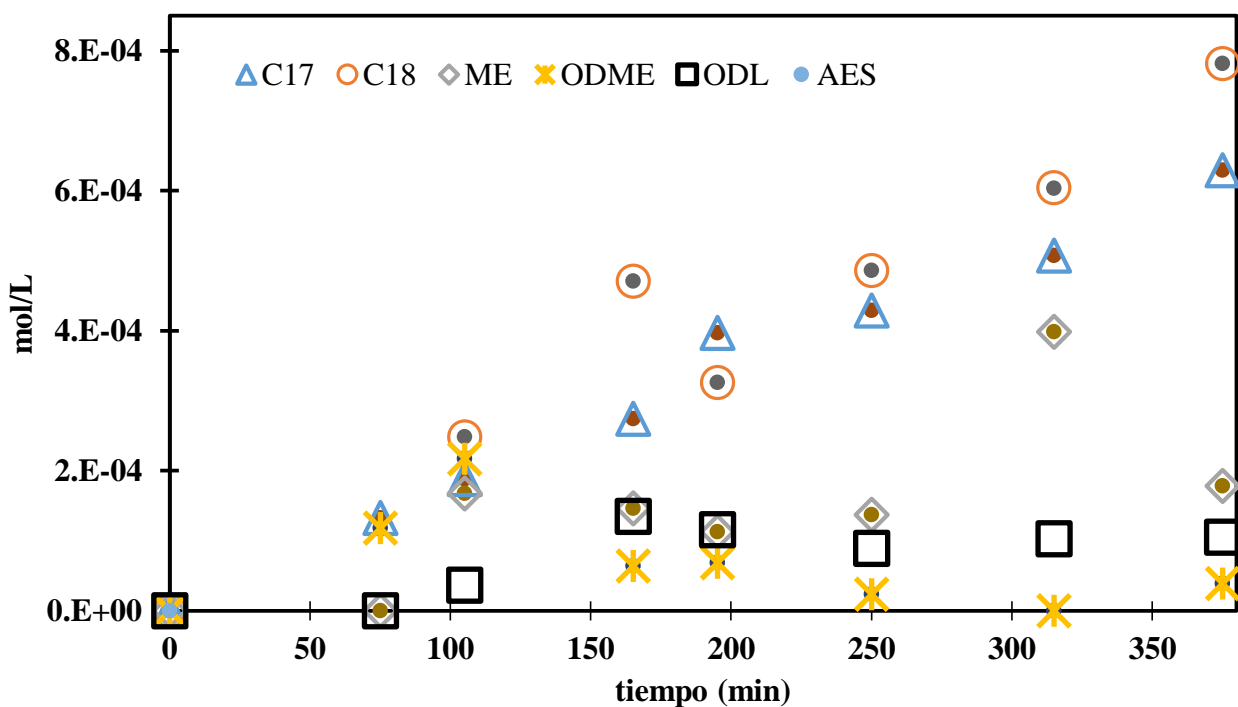


Figura 4. 7 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AOL a 523 K

En cambio, al evaluar el catalizador Pt/Zr-PILC a 573 K se nota que se favoreció la producción de C17 ya que pasa del 36 % de abundancia a 44 %, lo anterior se puede observar en la Figura 4.8. Mientras que para el caso de C18 solo aumenta alrededor del 1.8 % de abundancia. Es claro notar que la presencia de compuestos oxigenados disminuye cerca de un 11 %.

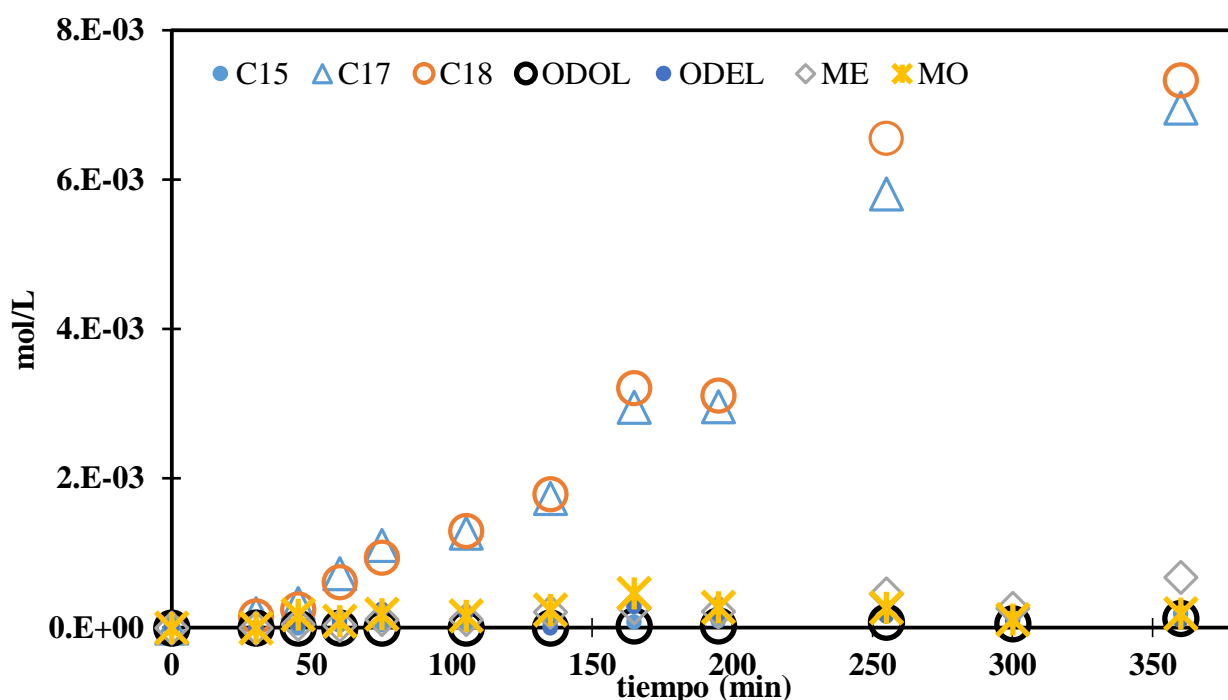


Figura 4. 8 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AOL a 573 K

En el presente trabajo no se realizó el seguimiento de las muestras en fase gaseosa, dicho análisis podría ayudar a determinar la ruta por la cual se forma C17, ya sea por la ruta de la descarbonilación o descarboxilación. No obstante, se plantea una correlación a través de la formación de ME ya que para la formación de dicho metil ester es necesario la presencia de metanol, el cual bajo las condiciones de presión y temperatura se puede formar a partir de la reducción del CO (reacciones del tipo Fischer-Tropsch). Es así como se establece que la formación de C17 es principalmente por la vía de la descarbonilación. Más adelante se explicará con mayor detalle las posibles rutas de reacción.

Además, la distribución de productos obtenidos para el catalizador Pt/Ga-PILC está dada por hidrocarburos alifáticos que van de una longitud de cadena de C16 (hexadecano) a C18 compuestos con presencia de oxígeno en su estructura molecular tal es el caso de ME, MO, ODL y ODOL. El seguimiento de los productos obtenidos a las dos temperaturas de reacción se encuentra en las Figuras 4.9 y 4.10. En la Figura 4.9 se puede ver que la concentración del ODL aumenta hasta un máximo de 3×10^{-4} mol/L y después disminuye lo cual indicaría que se está consumiendo para la formación de ODOL el cual estaría

dando paso a la formación de C17 y C18, estos últimos se estarían craqueando en sus dos últimos carbonos lineales para dar paso a la formación de C16.

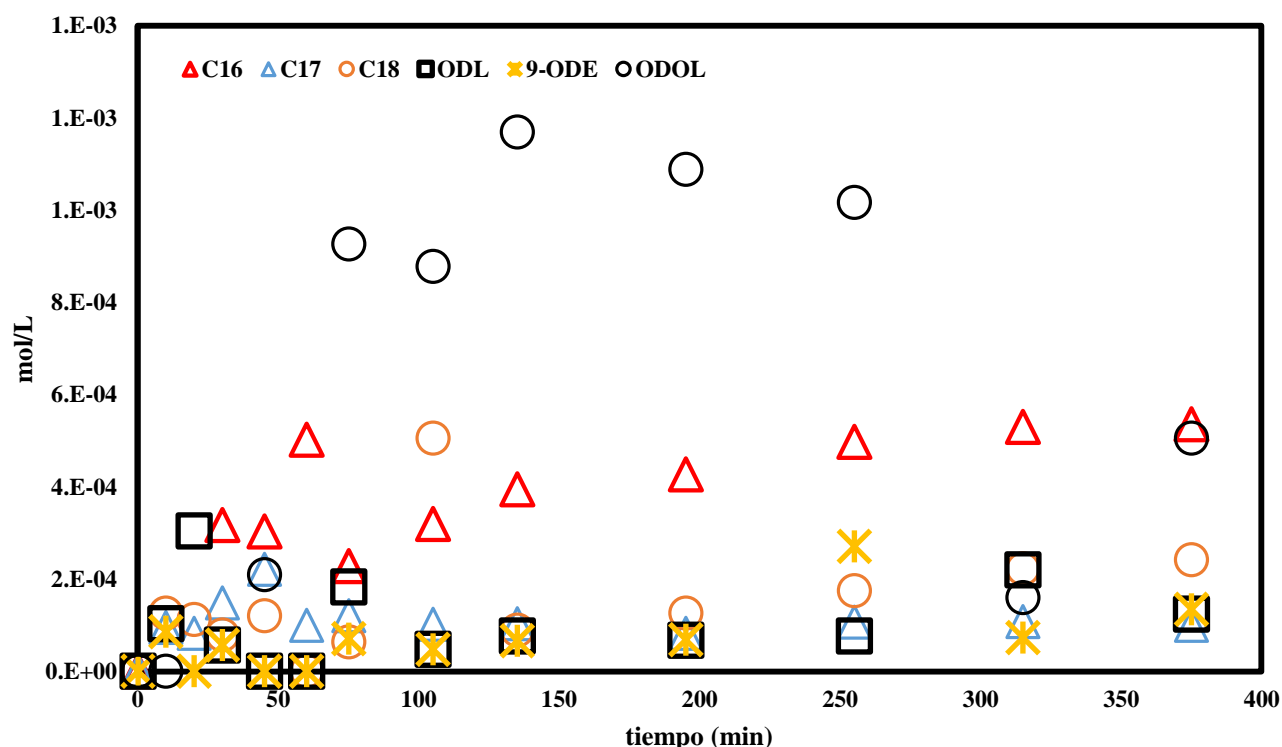


Figura 4. 9 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AOL a 523 K

La Figura 4.10 muestra el seguimiento de las especies obtenidas para a 523 K. Para esta temperatura se puede observar que la concentración de compuestos oxigenados es mayor al 45 % de abundancia de los cuales el principal componente es el ODOL, lo cual indica que el ácido esteárico se está transformando a dicho alcohol, para el caso del ODL se produce en los primeros 50 min y después comienza a decaer su concentración lo cual favorecería la formación de C17 y C18. Al comparar este catalizador con respecto a Pt/Zr-PILC se puede ver que se obtiene C16 el cual podría estar relacionado con una mayor acidez del tipo Brönsted lo cual favorece la ruptura de enlaces C-C por lo tanto el catalizador Pt/Ga-PILC presenta mayores propiedades hidrocraqueantes. Relacionando la distribución de productos con el área superficial del catalizador Pt/Ga-PILC que es casi 7 veces menor con respecto a la Pt/Zr-PILC se puede notar que la formación de compuestos oxigenados es mayor esto se puede atribuir que a menor área superficial y por lo tanto ocurre un descenso en la actividad.

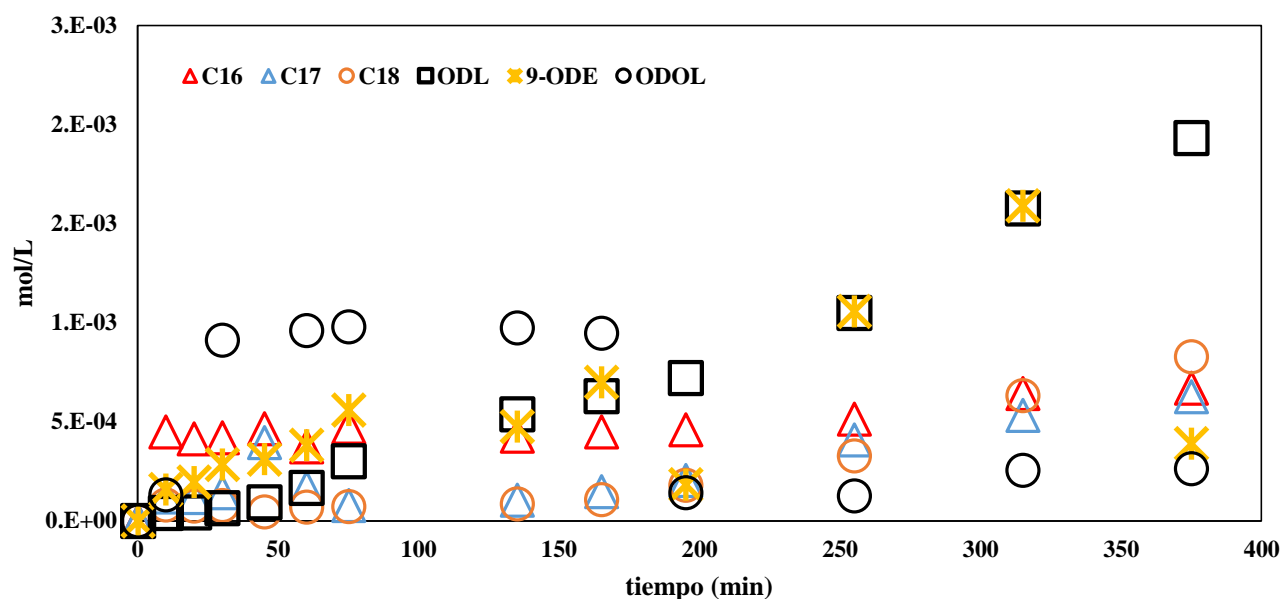


Figura 4. 10 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AOL a 573 K
En la Tabla 4.2 y 4.3 se encuentran las conversiones y selectividades obtenidas de los soportes y catalizadores de Pt a 523 y 573 K, respectivamente.

En la Tabla 4.2 se puede ver que el catalizador Pt/Zr-PILC presento la mejor conversión (33.7 %), así mismo su selectividad a compuestos dentro del rango del DV principalmente C17 y C18 fue de 57 % y 82 % respectivamente, además la concentración de compuestos en el rango de C10, C11, C13 y C16 es nula lo cual exhibe el carácter hidrodesoxigenante de este catalizador. Mientras que, para el catalizador Pt/Ga-PILC presenta una conversión del 15.7 %, selectividades del 48.5 % para C16, 17.3 % para C18 y 6.5 % para C17 lo cual indica que las propiedades hidrocraqueantes de este catalizador son mayores con respecto al de soporte intercalado con cationes de circonio.

Tabla 4. 2 Conversión catalítica del AO en hidrocarburos a 523 K

523 K		Selectividad (%)									
Catalizador	Conversión (%)	C10	C11	C13	C16	C17	C18	ME	MO	ODL	ODOL
Zr-PILC	19.4	0.8	76.7	-	-	-	-	22.5	-	-	-
Ga-PILC	15.7	47.1	52.9	-	-	-	-	-	-	-	-
Pt/Zr-PILC	33.7	-	-	-	-	57	82	11.5	2.5	6.5	-
Pt/Ga-PILC	22.5	-	-	-	48.5	6.5	17.3	-	8.9	8.2	44.5

En la Tabla 4.3 se pueden ver que al aumentar la temperatura a 573 K también se ven incrementadas las conversiones en todos los materiales que fueron evaluados catalíticamente. Tal es el caso del catalizador Pt/Zr-PILC para el cual su conversión llegó a 87.4 %, selectividades para C17 y C18 de 78.8 y 88.4 % respectivamente. Esto último indica que la ruta de la HDO se favoreció con el aumento de la temperatura.

Para el caso del catalizador Pt/Ga-PILC se puede apreciar que la selectividad a C17 y C18 se ve mejorada con el aumento de la temperatura, mientras que para la formación de C16 disminuye lo cual indicaría que el comportamiento hidrodesoxigenante se ve mejorado con el incremento en la temperatura.

Tabla 4. 3 Conversión catalítica del AO en hidrocarburos a 573 K

573 K		Selectividad									
		(%)									
Catalizador	Conversión (%)	C10	C11	C13	C16	C17	C18	ME	MO	ODL	ODOL
Zr-PILC	33.6	-	79.9	52.9	-	-	-	9.2	-	-	-
Ga-PILC	24.0	-	71.5	30.7	-	-	-	-	-	4.5	-
Pt/Zr-PILC	87.4	-	-	-	-	78.8	88.4	5.4	1.2	0.7	0.9
Pt/Ga-PILC	73.4	-	-	-	14.4	14.7	20.6	-	9.4	6.3	-

En la Figura 4.11, se encuentran graficas de rendimiento contra conversión para la HDO de AO a 523 y 573 K. Para el caso de la HDO a 523 K se puede ver que la especie con mayor presencia es AES y esto es debido a que uno de los primeros pasos en la reacción es la saturación del enlace C=C presente en AO inicial. En seguida se encuentra la formación de C17 y C18 los cuales son los productos de interés. Otros productos de interés serian ODL, ME y ODME o metil oleato. Para el caso del ODL se puede observar (Figura 4.11 b y 4.11 d) que a medida que aumenta el rendimiento a C17 y C18 esta va disminuyendo, lo cual indicaría que la formación del aldehído sería un paso siguiente a la saturación del AO y un paso previo a la obtención de C18. Esto último, es la vía de la HDO, Figura 4.12.

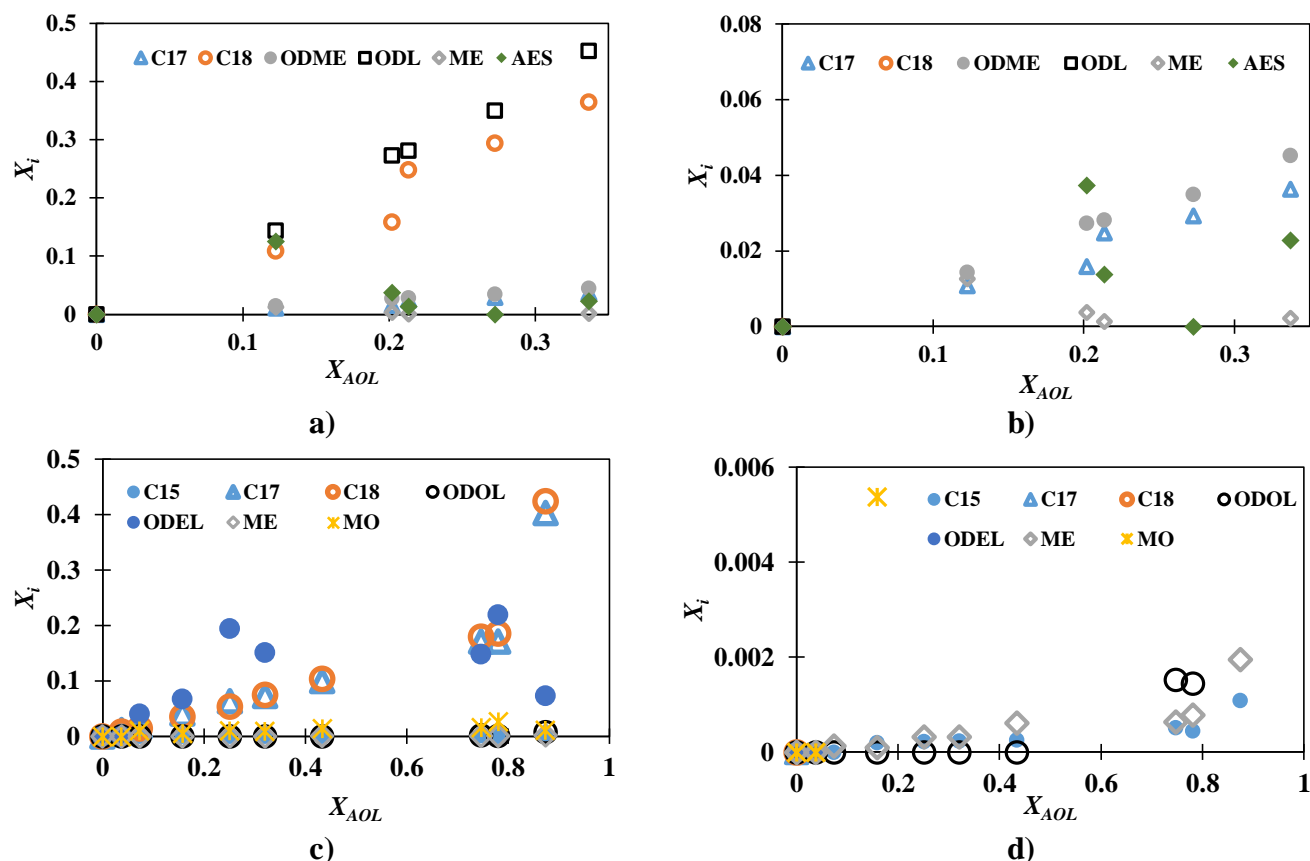


Figura 4. 11 Rendimiento contra conversión de Pt/Zr-PILC usando AOL a) 523 K y escala 1:1, b) 523 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.08, c) 573 K y escala 1:1, d) 573 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.006

Para el caso de la formación de C17 también estaría precedido de la presencia de ODL, pero en este caso se podría ir por la vía de la DCO o DCO₂ la cual se podría distinguir claramente haciendo el seguimiento de las especies en fase gaseosa, en este trabajo ese seguimiento no fue realizado pero para distinguir entre la DCO o DCO₂ se propone correlacionar la presencia del ME y MO debido a que a las condiciones de operación el CO se puede reducir de tal manera formando metanol y este a su vez reaccionaría con el AES a través de la reacción de esterificación. Por lo tanto, la HDO estaría dada por las siguientes etapas: saturación del AO para formar AES, reducción del grupo del ácido carboxílico para formar ODL y estaría en mayor presencia la vía de la DCO sin descartar la ruta de la DCO₂ (Figura 4.12).

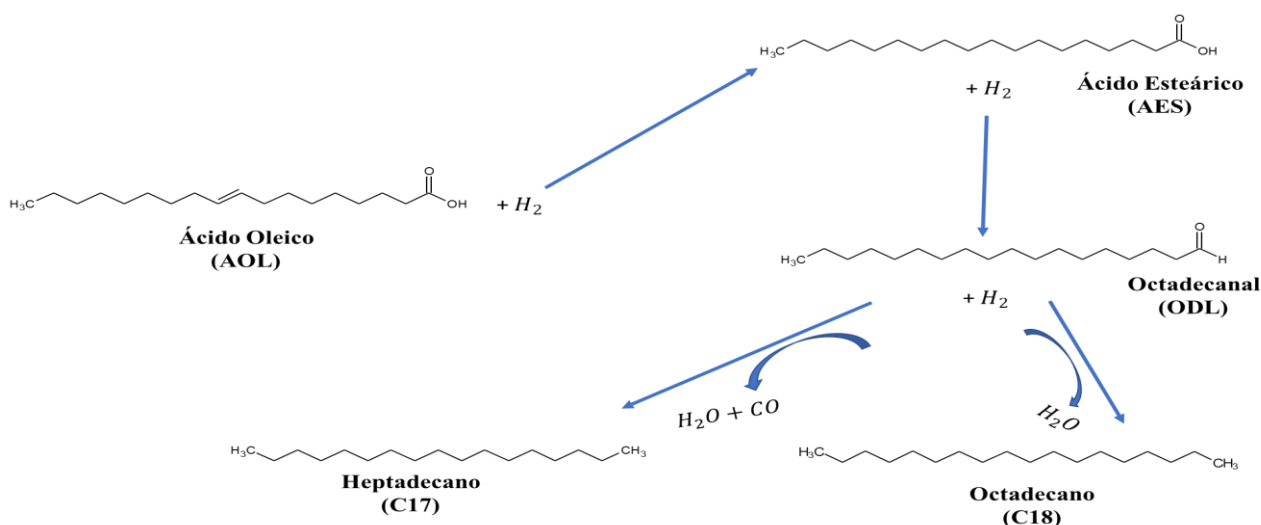


Figura 4. 12 Ruta de reacción propuesta para la HDO del AO empleando el catalizador Pt/Zr-PILC, 523 K y 3 MPa de H_2 .

En la Figura 4.13 se propone un mecanismo para la obtención del C18 por la ruta de la reacción HDO de AO considerando las siguientes suposiciones:

- 1) Las moléculas de AO tendrían interacción con los sitios ácidos Brönsted presentes en la superficie de la arcilla (grupos hidroxilo), produciendo así la formación de agua y formando un carbo-catión que se compensará con la carga parcial negativa del grupo hidroxilo provocando así la quimisorción (formación de un enlace éster) del ácido graso en la arcilla pilareada.
- 2) Una vez quimisorbido el ácido graso las insaturaciones se saturarán en presencia de H_2 disociado por el platino o el exceso de este en el sistema.
- 3) En este paso se puede dar origen a dos subproductos, el primero sería la formación del aldehído y el segundo la formación de un alcohol. Para el caso del aldehído se daría si la hidrogenación fuera sobre el oxígeno el cual está presente en la unión del ácido y la superficie. En el caso del alcohol este estaría dado por la salida del oxígeno del carbonilo formando agua.
- 4) Finalmente, se reduce el oxígeno presente en la superficie (regeneración del catalizador) y se libera el hidrocarburo que en este caso sería C18.

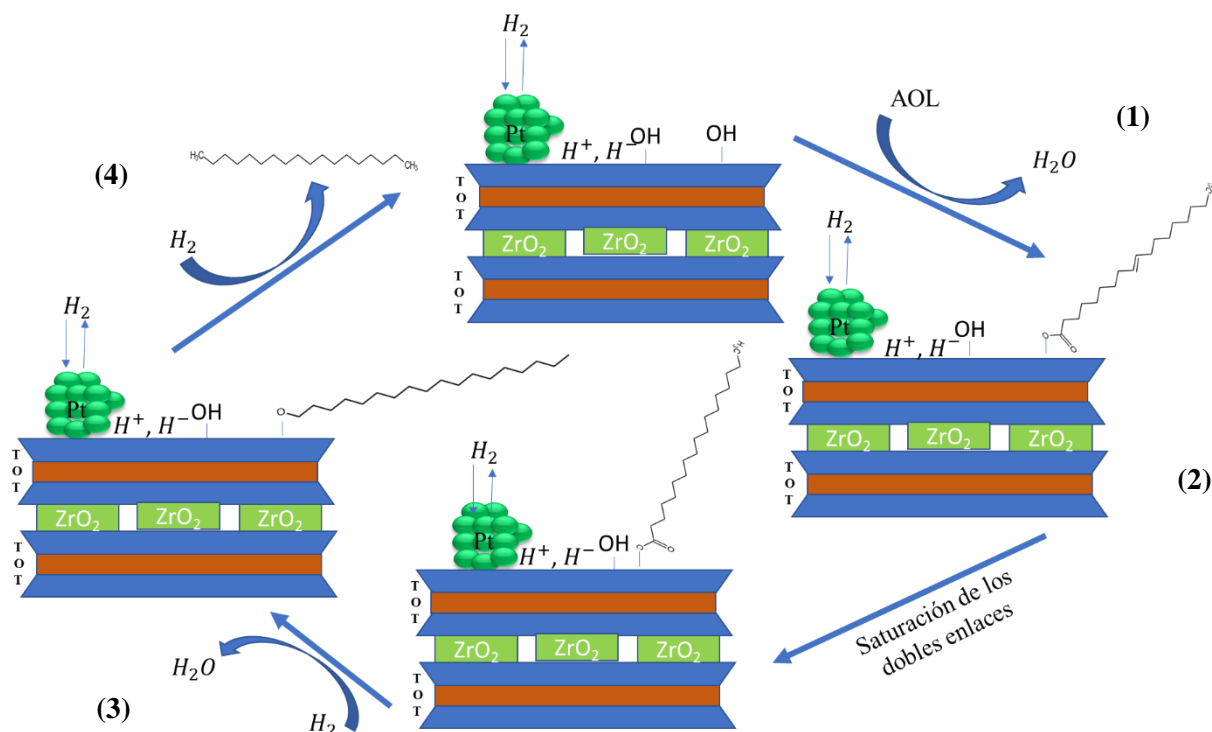


Figura 4. 13 Mecanismo tentativo para la desoxigenación del AO sobre (a) sitios ácidos Brönsted y (b) sitios ácidos Lewis presentes en el catalizador Pt/Zr-PILC

En la Figura 4.14 se encuentra una propuesta de mecanismo para la formación de C17 por la ruta de descarboxilación del AO y se tienen las siguientes suposiciones:

- 1) El carbonilo presente en las moléculas de AO tendría interacción con los sitios ácidos Lewis presentes en la arcilla (SiO_2 , Al_2O_3 o ZrO_2), así provocando así la quimisorción del ácido graso en la arcilla pilareada.
- 2) Una vez quimisorbido el ácido graso las insaturaciones se saturarán en presencia de hidrogeno disociado por el platino o el exceso de este en el sistema.
- 3) Los iones hidruro generados sobre la superficie de Pt (por reacción con H_2) facilitan la desprotonación, la escisión del enlace C-C.
- 4) Finalmente se lleva a cabo la descarboxilación, la formación de C17 y el catalizador regenerado.

Por lo tanto, la activación del ácido graso en los sitios ácidos Brönsted conduce a la HDO (C18), mientras que su activación en los sitios de ácidos de Lewis SiO_2 , Al_2O_3 o ZrO_2 conduce al producto DCO (C17).

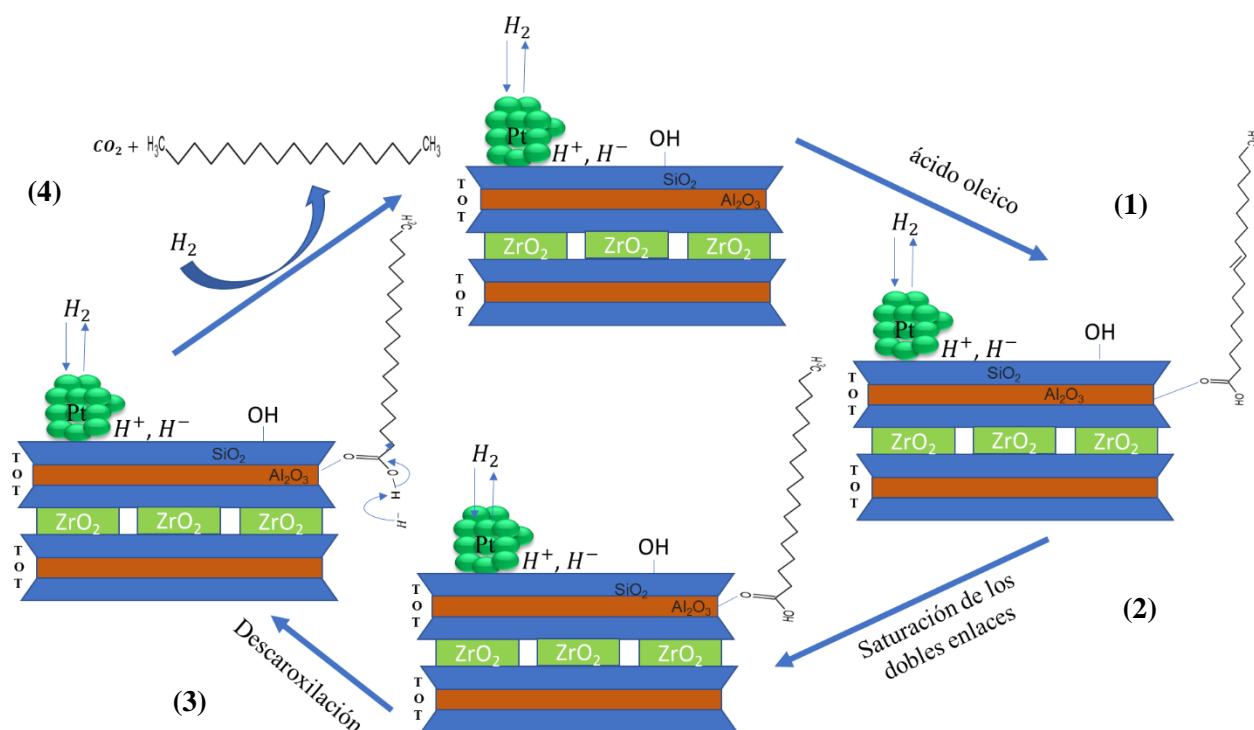


Figura 4. 14 Mecanismo tentativo para la desoxigenación del AO sobre (a) sitios ácidos Brönsted y (b) sitios ácidos Lewis presentes en el catalizador Pt/Zr-PILC

Con base en lo anterior, se planteó el modelo cinético para la HDO del AO que describe al esquema de reacción mostrado en la Figura 4.12. Las ecuaciones de velocidad se presentan mediante las ecuaciones 4.6 a 4.10 en la forma de r_j para j rutas de reacción del esquema de reacción (Figura 4.15).

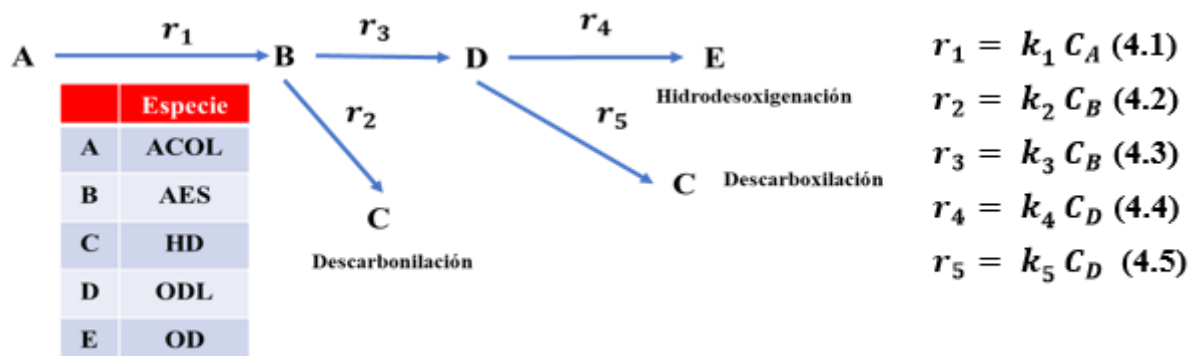


Figura 4. 15 Ruta de reacción propuesta para la HDO de AOL empleando Pt/Zr-PILC, 3 MPa de H_2 y 523 K.

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_1 \quad 4.6$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 \quad 4.7$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_2 + r_5 \quad 4.8$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_3 - r_4 - r_5 \quad 4.9$$

$$\frac{dC_E}{dt} = r_4 \quad 4.10$$

Los parámetros resultantes para el ajuste del modelo que describe el esquema de reacción para el HDO del AO, se presentan en la Tabla 4.4. De acuerdo con los parámetros presentados en la Tabla 4.4 la rapidez de producción de OD es mayor que los demás productos lo cual indica que se favorece la vía de la HDO del AO. Para el caso de C17 se puede ver que la rapidez de producción se ve favorecida por la vía de la descarbonilación, lo cual concuerda con la correlación planteada con la presencia de metil esterres ya que se requiere de la presencia de CO. En cuanto a la rapidez de velocidad de formación de ODL es la que presenta un menor valor lo cual, indicaría que es el paso controlante del sistema reaccionante.

Tabla 4. 4 Parámetros cinéticos para el modelo cinético de la HDO del AO

Parámetro	Valor [L/min g _{cat} mol H ₂] x10 ⁴
k ₁	10.90
k ₂	0.625
k ₃	0.902
k ₄	509.21
k ₅	18.016

La simulación del modelo que describe el esquema de reacción de la HDO de AOL usando los parámetros de la Tabla 4.4 se presenta en las Figuras 4.16 y 4.17.

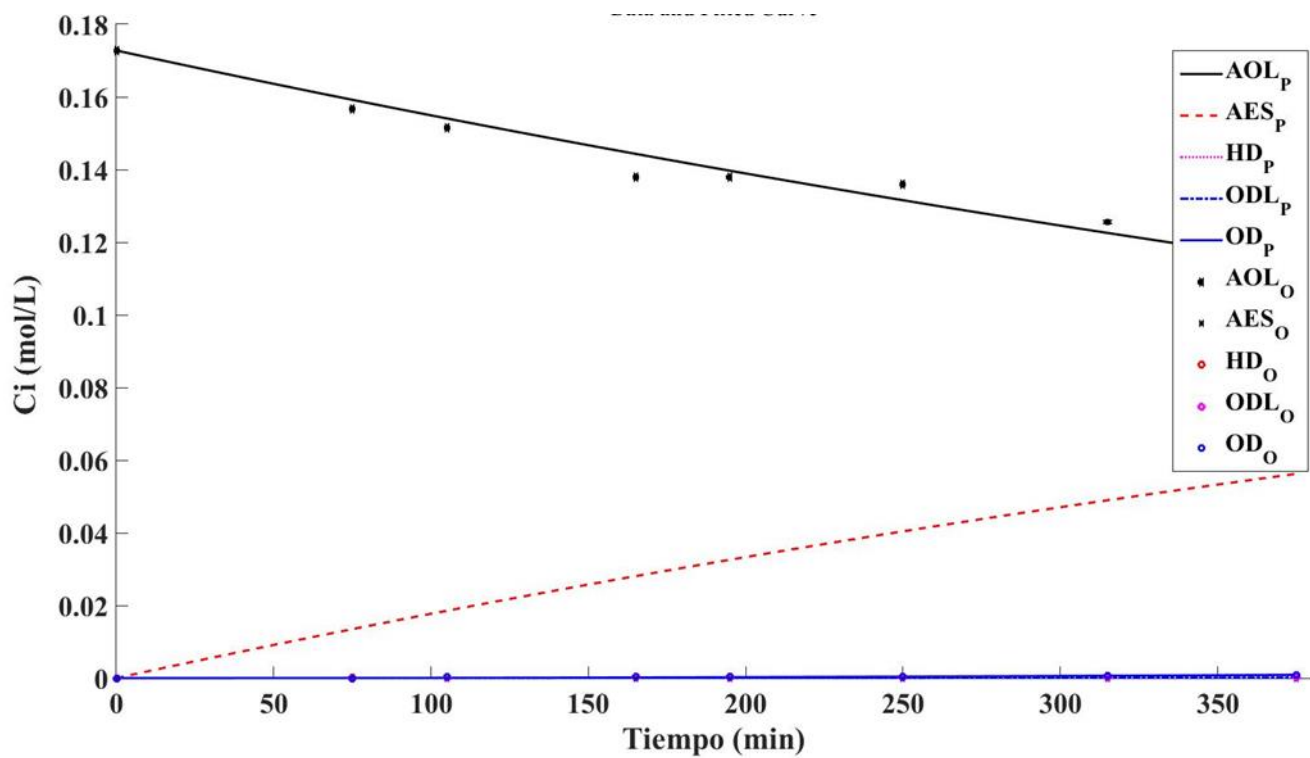


Figura 4. 16 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO de AO.

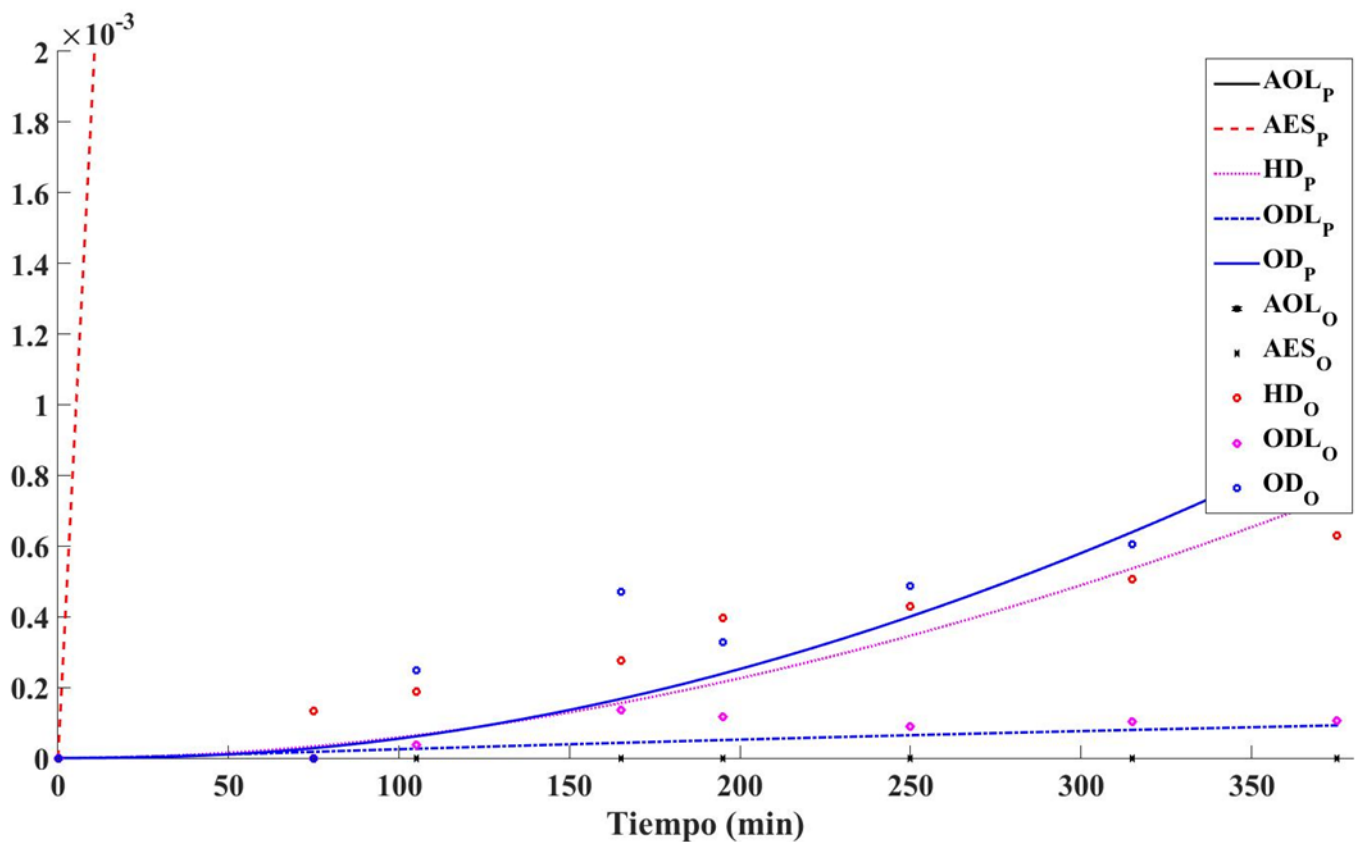


Figura 4. 17 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO de AO ampliación en 0.002.

Con base en lo anterior, queda definido el modelo cinético del esquema de reacción para la HDO del AO, por lo cual en la subsección siguiente se plantea la estimación de parámetros para la HDO del AC en el cual el esquema de reacción presenta un grado de complejidad mayor debido a la mayor presencia de subproductos.

4.2.3 Hidrodesoxigenación de AC empleando catalizadores de Pt soportados en Zr-PILC y Ga-PILC

En las Figura 4.18 se muestra la distribución de compuestos obtenidos para la HDO del AC en fase líquida a las condiciones de reacción mencionadas en el Capítulo 3. En esta se puede apreciar que para los soportes se obtuvo una baja en la distribución de productos, en algunos casos es nula, solo para el caso de la Zr-PILC a 573 K se obtuvo alrededor del 5 % peso de compuestos oxigenados del cual a través de la técnica de espectroscopia de masas se determinó que corresponde al ME.

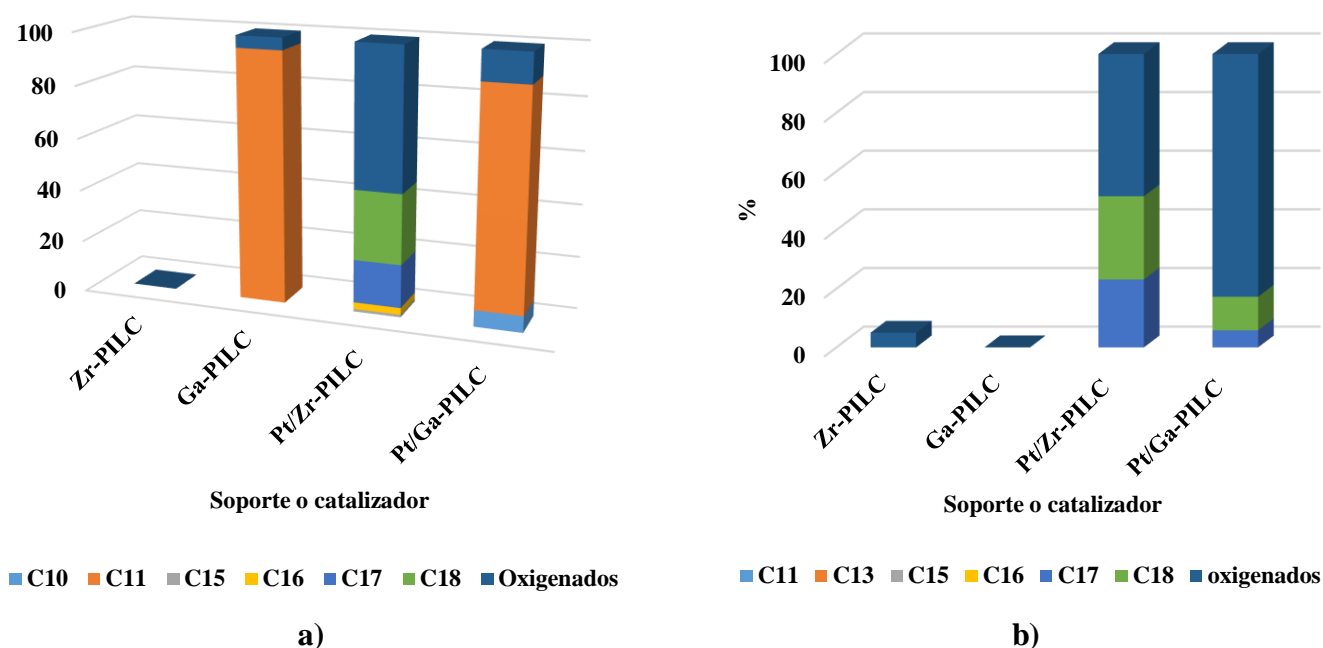


Figura 4. 18 Efecto del catalizador o soporte en la en la distribución del producto en la HDO de AC a 3 MPa de H₂, a) 523 K y b) 573 K

Para el soporte Ga-PILC a 523 K se puede notar que la distribución de productos alcanza valores de 80 % peso para undecano (C11) lo cual estaría indicando que este soporte presenta propiedades hidrocraqueantes. Además se puede ver que para el mismo material al aumentar la temperatura la producción de productos decae.

Por otro lado, para los catalizadores de Pt/Zr-PILC la distribución de productos a 523 K corresponde a 53.5 % peso a compuestos oxigenados de los cuales se encuentran alcoholes, metil, etil y propil ester. En la figura 4.19 se puede ver el seguimiento de estas especies. El 26.6 % corresponde a C18, 13.4 % a

C17 y el 1 % a C15. Lo cual indica que este catalizador presenta propiedades hidrogenantes, hidrocraqueantes e hidrodesoxigenantes. Al aumentar la temperatura (Figura 4.20) se encontró que se ve mejorada la abundancia de C17 ya que pasa del 13.4 a 23 % lo cual implicaría que se ve favorecida la ruta de la descarbonilación o de la descarboxilación.

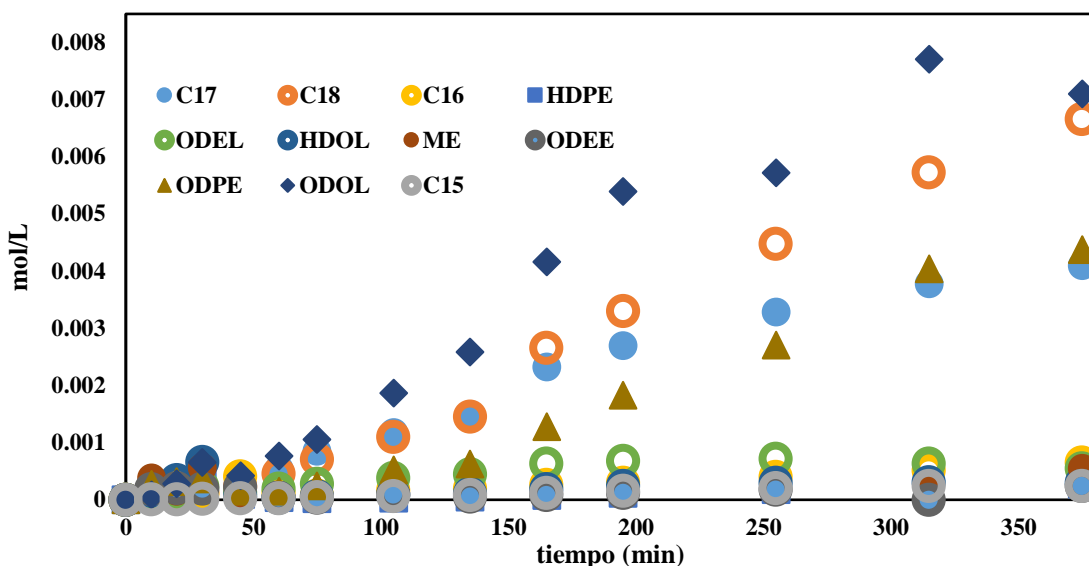


Figura 4. 19 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AC a 573 K

Otro cambio que se puede notar es que los compuestos oxigenados en porcentaje de abundancia casi no cambian pero su composición si, mientras que en la Figura 4.19 se puede ver la presencia de metil, estil y propil esterres y alcoholes en la Figura 4.19 la presencia de metil esterres es predominante además de la obtención de octadecanal. La presencia de los esterres estaría dada por la ruptura del triglicérido a diferencia de la obtención de los metil esterres para el AOL ya que estos se forman por la reducción del CO a metanol proveniente de la descarbonilación del ácido graso.

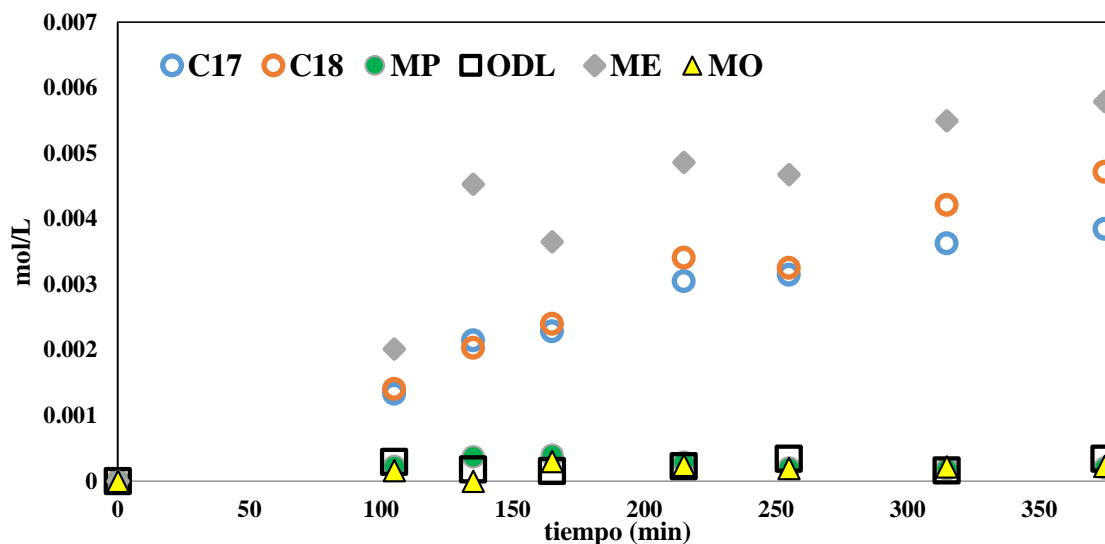


Figura 4. 20 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Zr-PILC usando AC a 573 K

Por otro lado, la distribución de productos obtenidos para el catalizador Pt/Ga-PILC (Figura 4.21) está dada principalmente por compuestos oxigenados (ME y ODEE) 11.16 % peso, hidrocarburos alifáticos (C11 y C17) a 523 K. En la Figura 4.20 se puede ver el seguimiento de las especies obtenidas a dicha temperatura. Al incrementar la temperatura (Figura 4.22) ocurrió un aumento en la cantidad de compuestos oxigenados paso del 11.16 a 82.58 % peso donde aparecen principalmente ME, MO, ODPE, ODOL y ODL. Esto último indicaría que el catalizador presenta propiedades hidrogenantes, hidrocrackenantes, ya que la formación de los esteres indicaría la ruptura del triglicérido. Para el caso de hidrocarburos alifáticos se benefició la cantidad de C18 lo cual indicaría que la ruta de la HDO se está favoreciendo.

A diferencia con los catalizadores de Pt/Zr-PILC, se observa la presencia de compuestos oxigenados es mayor y esto estaría provocado por la baja área superficial y el bajo volumen de poro que presentan los catalizadores de Pt/Ga-PILC ya que los triglicéridos al ser moléculas más complejas que el ácido graso libre presentaría dificultades para interactuar con los sitios activos.

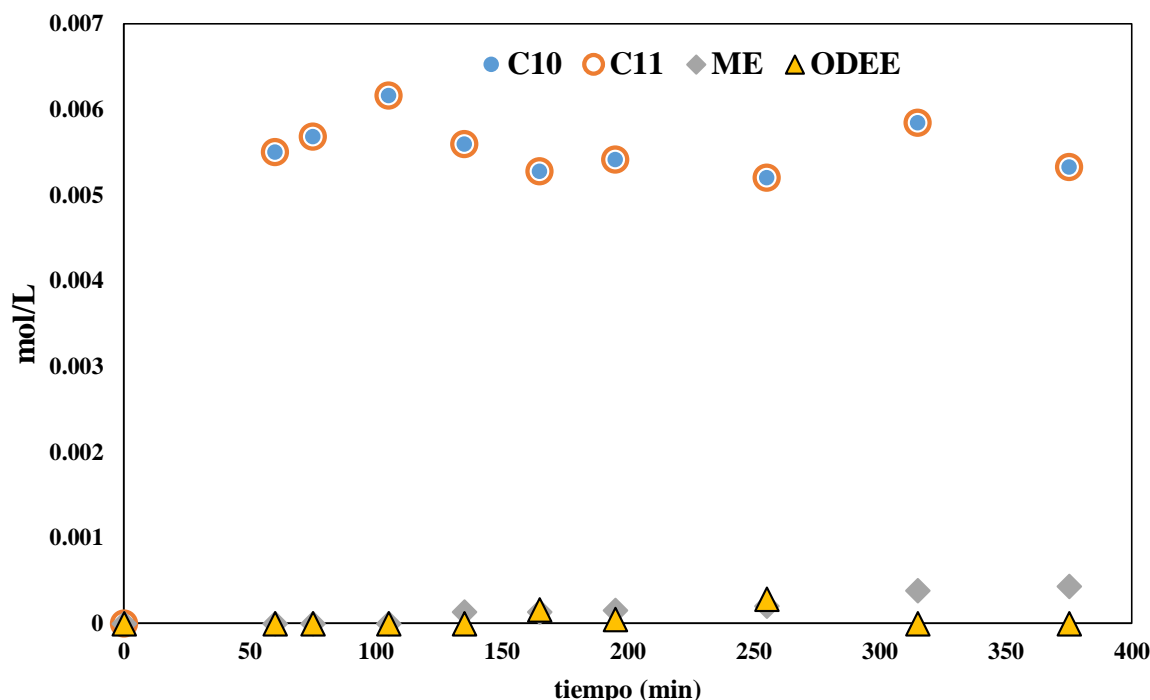


Figura 4. 21 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AC a 523 K

En la Tabla 4.5 y 4.6 se encuentran las conversiones y selectividades obtenidas de los soportes y catalizadores de Pt a 523 y 573 K. En las cuales se puede ver que para los catalizadores Pt/Zr-PILC se obtuvieron las mejores conversiones las cuales fueron de 87.84 % a 523 K y 42.3% a 573 K con respecto a los catalizadores de Pt/Ga-PILC. Obteniendo selectividades para C18 de 36.2 %, C17 de 19.58 %, ODOL de 39.61 % y ODPE de 21.19 % a 523 K. Esto último indica que el triglicérido comienza a transformarse a hidrocarburos dentro del rango del diésel pero aun el contenido de compuestos oxigenados es muy alto tal es el caso del ODOL y ODPE. En la sección 4.2.3 se establecerán posibles rutas de reacción. Mientras que a 573 K la selectividad a C17 es de 34.08%, C18 es de 45.29 %, ODL 2.31 % y ME 62.03 %. Siendo así que el tipo y la selectividad a compuestos oxigenados se acota a ODL, MP y ME.

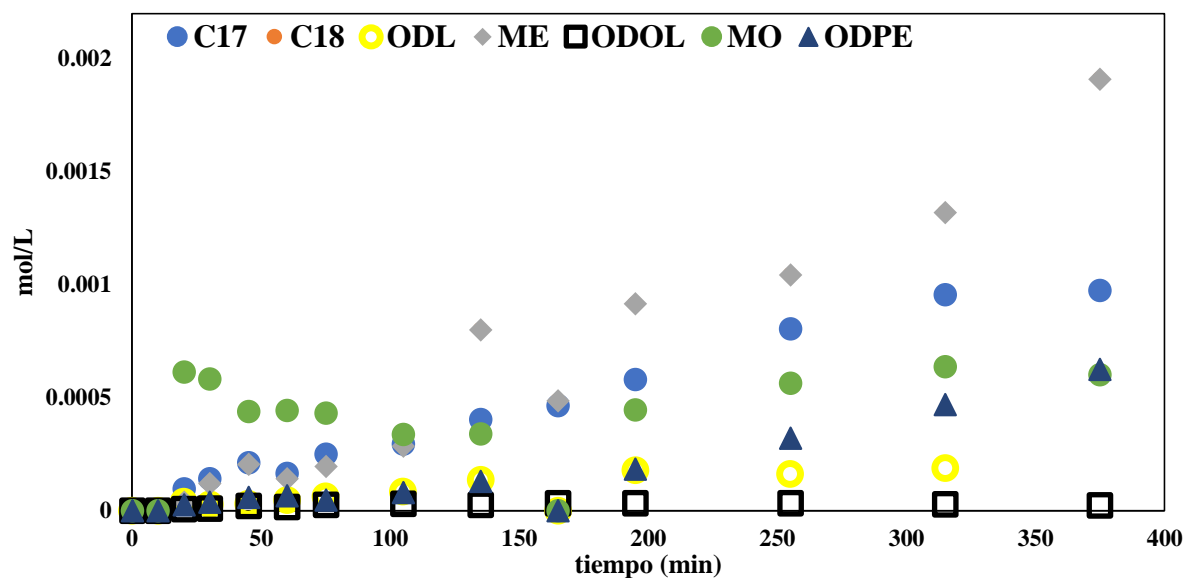


Figura 4. 22 Cantidad de C17 y C18 formados en la evaluación catalítica de Pt/Ga-PILC usando AC a 573 K

Tabla 4. 5 Conversión catalítica del AC en hidrocarburos a 523 K

523 K		Selectividad (%)												
Catalizador	Conversión (%)	C10	C11	C15	C16	C17	C18	ME	ODOL	HDPE	ODEL	HDOL	ODEE	ODPE
Zr-PILC	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga-PILC	10.6	-	4	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
Pt/Zr-PILC	87.8	-	-	1.0	2.7	19.6	36.2	2.3	39.6	1.1	2.3	1.2	1.0	21.2
Pt/Ga-PILC	63.5	6.7	44.3	-	-	-	-	7.6	-	-	-	-	4.7	-

Para el caso del catalizador Pt/Ga-PILC a 523 K se obtuvo una conversión del 63.47 % y principalmente productos tales C10, C11 y ME. Lo cual indica que este catalizador presenta propiedades hidrogenantes e hidrocraqueantes. Al incrementar la temperatura se puede ver que los principales productos obtenidos son ME, C18 y C17, favoreciéndose así la transformación del AC a DV.

Tabla 4. 6 Conversión catalítica del AC en hidrocarburos a 573 K

573 K		Selectividad (%)							
Catalizador	Conversión (%)	C17	C18	ME	MP	MO	ODL	ODOL	ODPE
Zr-PILC	3.7899	-	-	2.48576	-	-	-	-	-
Ga-PILC	0.0000	-	-	-	-	-	-	-	-
Pt/Zr-PILC	42.3030	34.0844	45.2979	62.0380	1.3520	1.5443	2.3156	-	-
Pt/Ga-PILC	30.0917	6.1644	12.95289	73.30297	-	18.4047	4.7100	0.6278	24.6301

La desoxigenación catalítica de los ácidos grasos liberados de un triglicérido procede a través de vías de reacción que implican la descarboxilación, la descarbonilación y la HDO. La descarboxilación de los ácidos grasos se refiere a la eliminación simultánea de dos átomos de oxígeno de un grupo ácido carboxílico para liberar CO₂, lo que resulta en la producción de alcanos que contienen números impares de carbonos. La descarbonilación de ácidos grasos se refiere a la eliminación secuencial de átomos de oxígeno mediante la hidrogenación de un grupo hidroxilo, produciendo H₂O, que es seguida por la eliminación del grupo carbonilo restante, lo que lleva a la formación de CO. En la Figura 4.22 se encuentra el rendimiento para la HDO del AC a 523 y 573 K. Para el caso de la HDO a 523 K se puede ver que la especie con mayor presencia es Octadecanal (ODOL) y esto indica que el triglicérido está presentando rupturas en el enlace éster con el glicerol y se han liberado ácidos grasos los cuales se han aturado reduciendo hasta formar el alcohol. El cual dará paso a la formación de C17 por la vía de la descarbonilación y C18 por la vía de la descarboxilación, en este caso se puede notar que la vía que se encuentra favorecida es la de HDO.

De los demás compuestos presentes en la mezcla de reacción se encuentran metil, etil y propil esterres los cuales dan información que el triglicérido no solo se está separando para formar propano y ácidos grasos libres sino que también se está carbonos secundarios al grupo del ácido carboxílico (ruptura de enlaces

C-C). De los compuestos oxigenados con mayor presencia es el ácido octadecanoico propil éster (ODPE).

Al incrementar la temperatura se puede ver que la cantidad de compuestos oxigenados se reduce solo a metil palmitato, Octadecanal, metil estearato y metil oleato tal como se puede ver en las Figuras 4.23(c) y 4.23 (d). Además de que la producción de C17 y C18 se ve mejorada a estas condiciones de reacción. La presencia de estos productos de reacción podría llevarnos a una ruta de reacción similar a la de la HDO del AO.

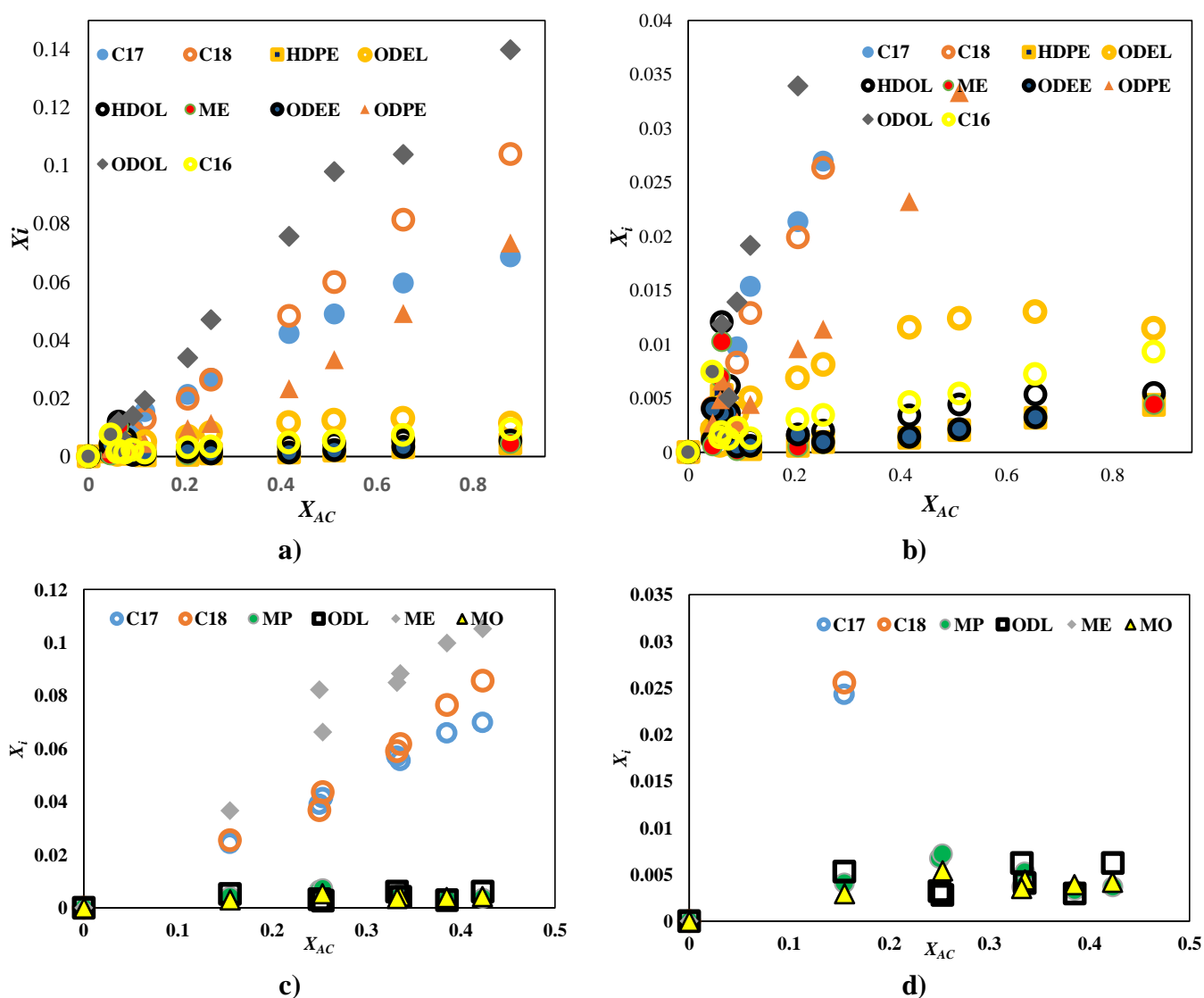


Figura 4. 23 Rendimiento contra conversión de Pt/Zr-PILC empleando AC a) 523 K y escala 1:1, b) 523 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.04, c) 573 K y escala 1:1, d) 573 K y amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.035

Con base en los resultados anteriores se puede plantear la ruta de reacción para la HDO del AC, el cual aparece en la Figura 4.24. Para esta ruta se platea como primera suposición que la saturación del C=C

pasa de manera rápida, por lo tanto se parte de estearina la cual es un triglicérido que contiene tres moléculas del ácido esteárico unidas al esqueleto del glicerol. Entonces se tiene que la ruta A (Figura 4.24) comienza con la liberación de los ácidos grasos libres para este caso ácido esteárico (AES) y liberando propano, después el AES se reduce para formar el Octadecanal (ODL) y agua. El ODL obtenido se sigue reduciendo hasta obtener ODOL y finalmente se obtienen C17 y C18 uno por la vía de la descarbonilación y el otro por la del HDO respectivamente. Para la ruta B se establece que se pueden obtener directamente 3 moléculas del metil estereato (ME).

En la ruta C se plantea que el triglicérido se puede romper formando dos moléculas de AES y una del ácido octadecanico propil éster (ODPE). Finalmente se establece que en la ruta D se puede obtener una molécula de AES, una de ME y una del ácido octadecanico etil éster (ODEE).

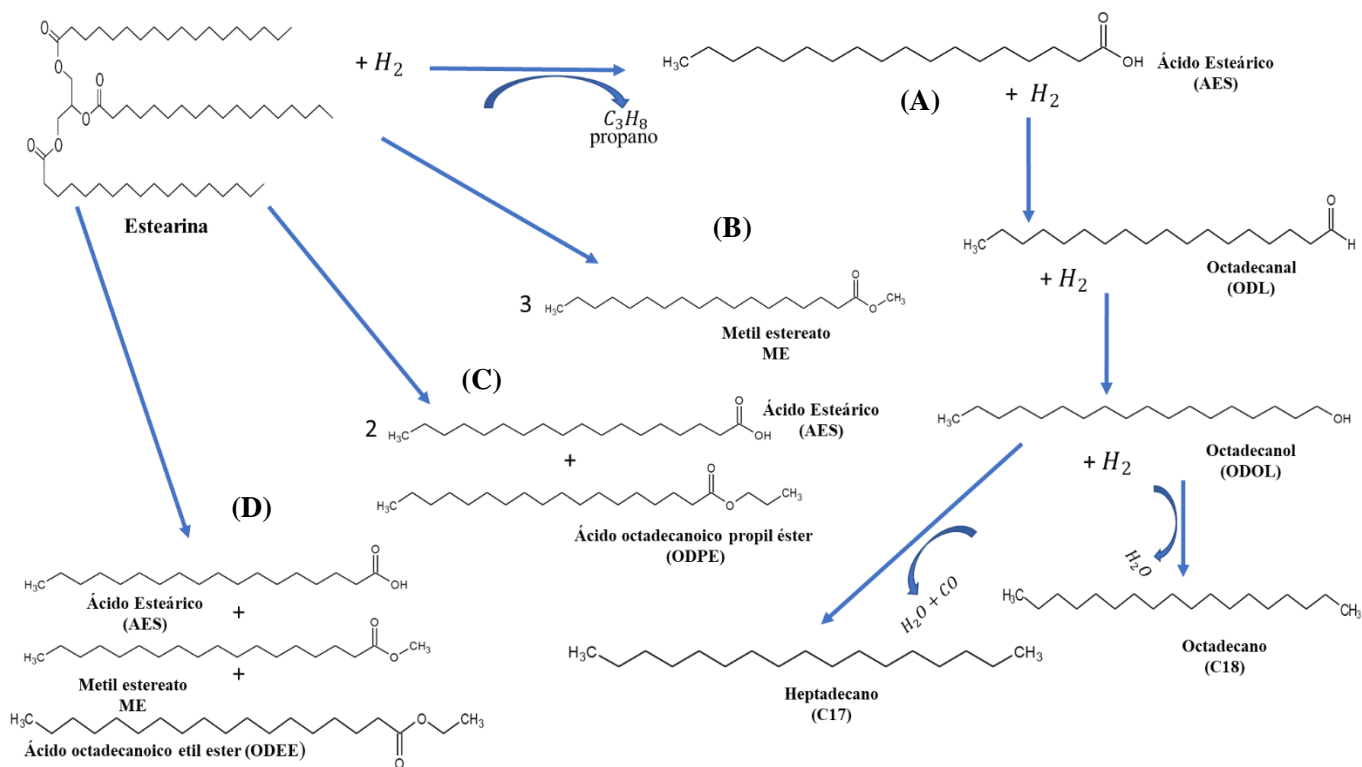


Figura 4. 24 Ruta de reacción propuesta para la HDO del AC empleando el catalizador Pt/Zr-PILC, 523 K y 3 MPa de H_2

Con base en lo anterior, se planteó el modelo cinético para la HDO del AC que describe al esquema de reacción mostrado en la Figura 4.24. Las ecuaciones de velocidad se presentan mediante las ecuaciones 4.18 a 4.25 en la forma de r_j para j rutas de reacción del esquema de reacción (Figura 4.25).

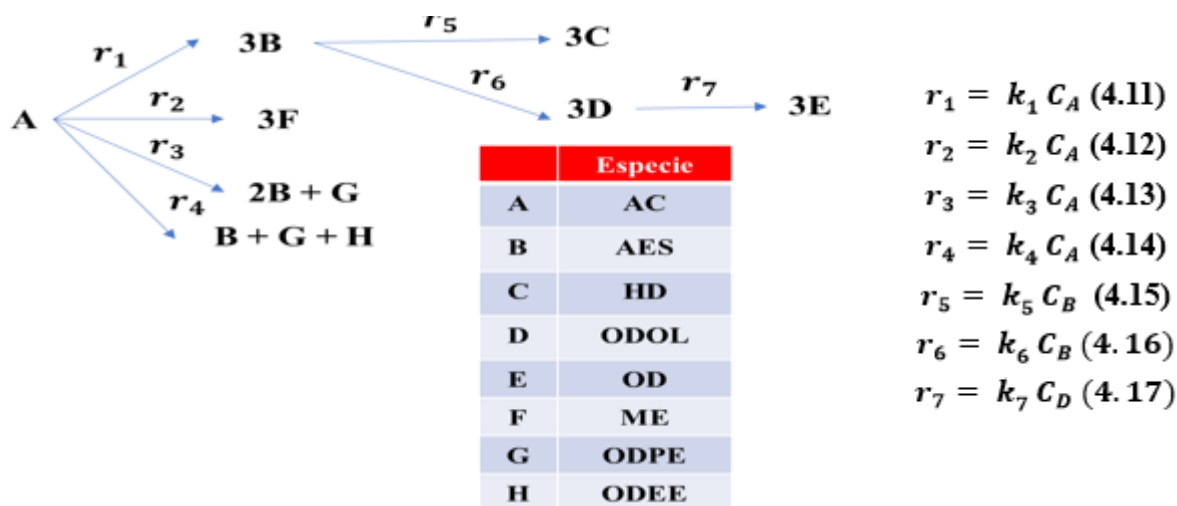


Figura 4. 25 Ruta de reacción propuesta para la HDO de AC empleando Pt/Zr-PILC, 3 MPa de H_2 y 523 K.

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 \quad 4.18$$

$$\frac{dC_B}{dt} = 3r_1 + 2r_2 + r_4 - r_5 - r_6 \quad 4.19$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_5 \quad 4.20$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_6 - r_7 \quad 4.21$$

$$\frac{dC_E}{dt} = r_7 \quad 4.22$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 3r_2 \quad 4.23$$

$$\frac{dC_G}{dt} = r_3 + r_4 \quad 4.24$$

$$\frac{dC_H}{dt} = r_4 \quad 4.25$$

Los parámetros resultantes para el ajuste del modelo que describe el esquema de reacción para el HDO del AC, se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4. 7 parámetros cinéticos para el modelo cinético de la HDO del AC

Parámetro	Valor [L/min g _{cat} mol _{H2}] x10 ⁴
k ₁	31.817
k ₂	0.0088
k ₃	2.65
k ₄	0.0195
k ₅	2.203
k ₆	7.19
k ₇	57.54

De acuerdo con los parámetros presentados en la Tabla 4.7 la rapidez de producción de OD es mayor que los demás productos lo cual indica que se ha favorecido la vía de la HDO del AC. Para el caso de C17 se puede ver que la rapidez de producción no se ve tan favorecida con respecto a las demás rutas.

Uno de los pasos más rápidos es la formación del ácido esteárico lo cual indicaría que el triglicérido se rompe preferentemente separándose en ácidos grasos libres y propano. Seguido de la formación de Octadecanal como paso previo a la formación de C18. De las rutas menos favorecidas se encuentra la formación de AES, ODPE y ODEE. Así como la ruptura del triglicérido formando tres moléculas de ME.

La simulación del modelo que describe el esquema de reacción de la HDO de AC usando los parámetros de la Tabla 4.7 se presenta en las Figuras 4.26 y 4.27.

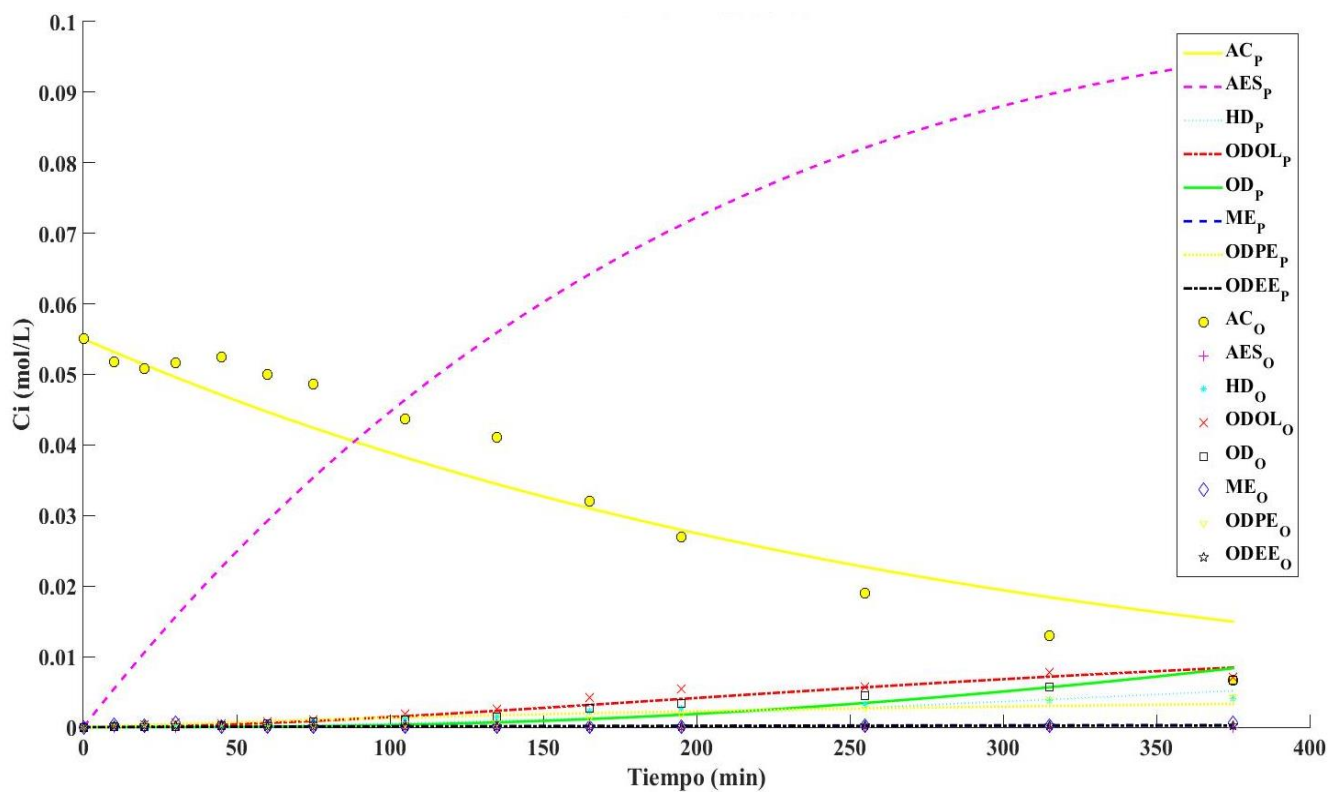


Figura 4. 26 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO de AO.

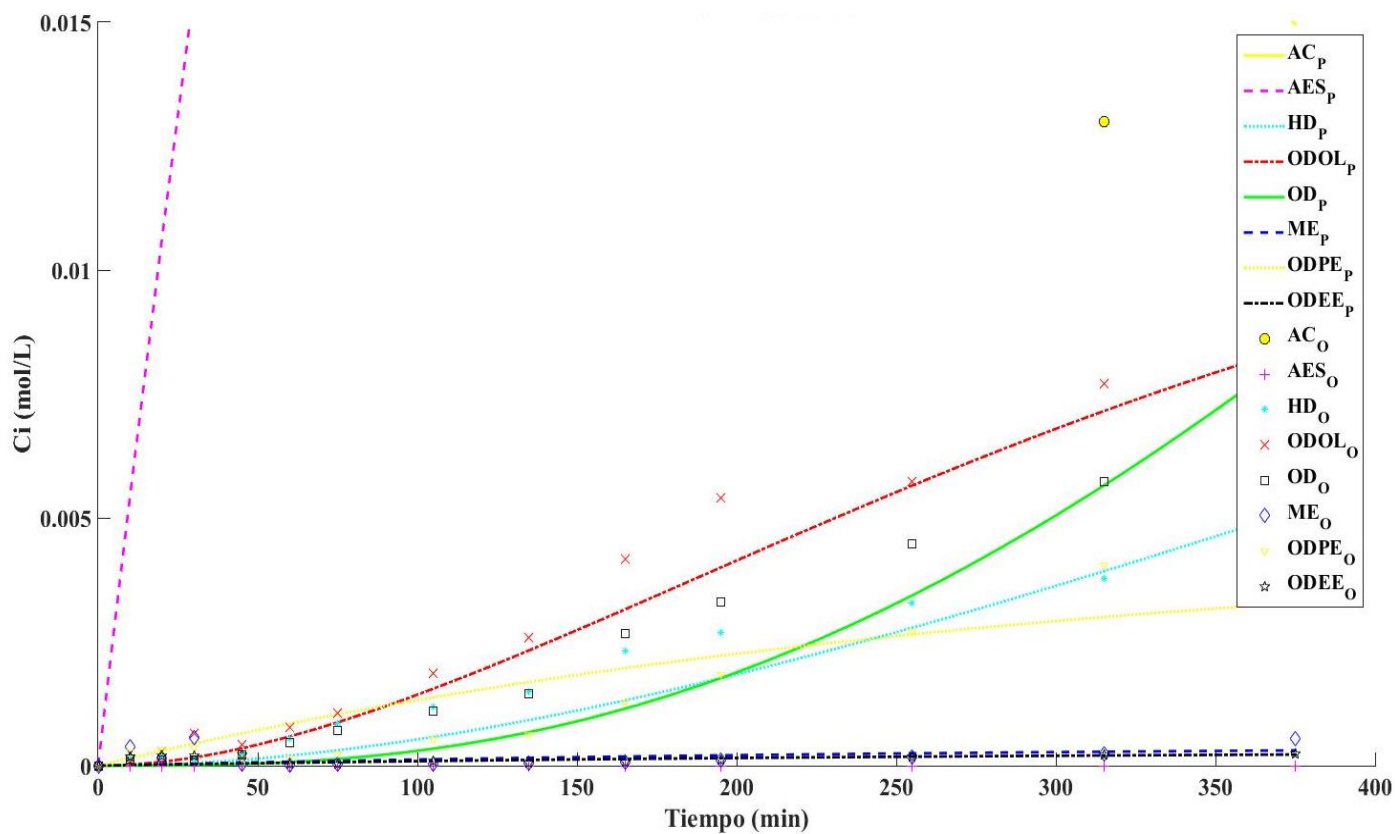


Figura 4. 27 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción de HDO del AC ampliación en 0.015

Capítulo 5

5. Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones

Los catalizadores de Pt/Zr-PILC presentaron mejor selectividad y conversiones en las reacciones de HDO, tanto para el AO como para el AC a compuestos dentro del rango del DV, con respecto a los obtenidos con los catalizadores de Pt/Ga- PILC de modo que el efecto del Zr modificó la actividad para mejorarla. Por lo tanto, estos catalizadores tienen un gran potencial para producir combustibles de transporte verde sin S. Esto podría estar directamente relacionado con la acidez moderada que presenta este tipo de materiales con respecto a los que presentan catalizadores convencionales empleados en el HDT como lo es el caso particular de las zeolitas. Esta acidez moderada y la incorporación de un metal noble, por ejemplo, Pt permitió un contacto electrónico entre el metal activo y los óxidos presentes en la arcilla. Este comportamiento se pudo observar al evaluar catalíticamente los soportes en la HDO de AO se obtuvieron productos alifáticos de C10 a C13 lo anterior sirve para indicar que los soportes tiene propiedades hidrocraqueantes. Al incorporar la fase activa de Pt la abundancia de compuestos C18 y C17 aumentaron lo cual indica que la vía de la HDO y de la DCO y DCO₂ se favorece. Para el caso del AC el porcentaje de compuestos alifáticos de C10 a C13 se ve disminuida y es casi nula empleando los soportes lo cual estaría relacionado con la complejidad de la molécula de TG (impedimento estérico) y no permita la ruptura de enlaces C-C.

Al evaluar los catalizadores de Pt/Zr-PILC en la HDO de AOL se logró establecer una ruta de reacción donde se parte del AOL, después pasa por la etapa de hidrogenación de los enlaces C=C, así formando AES, posteriormente, se reduce el grupo del ácido carboxílico y se obtiene ODL, el cual da origen a C17 por la vía de la DCO o C18 por la vía de HDO.

Para el caso del AC al ser una molécula más compleja que el AG se obtuvo una mayor cantidad de productos desde C17 y C18 hasta metil, etil y propil ésteres, aldehídos, alcoholes, etc. Se propuso un esquema de reacción, de manera similar al caso del AO, el cual de ruptura de los enlaces C-C para la formación de tres moléculas de AES, formación de ODPE y dos moléculas de AES y la formación de AES, ME y ODEE.

De acuerdo con los parámetros cinéticos, la rapidez de producción de OD es mayor que los demás productos lo cual indica que se favorece la vía de la HDO del AO. Para el caso de C17 se puede ver que la rapidez de producción se ve favorecida por la vía de la descarbonilación, lo cual concuerda con la correlación planteada con la presencia de metil ésteres ya que se requiere de la presencia de CO. En

cuanto a la rapidez de velocidad de formación de ODL es la que presenta un menor valor lo cual, indicaría que es el paso controlante del sistema reaccionante.

Mientras que para el modelo del TG, la rapidez de producción de OD es mayor que los demás productos, lo cual indica que se ha favoreciendo la vía de la HDO del aceite de canola. Para el caso de C17 se puede ver que la rapidez de producción no se ve tan favorecida con respecto a las demás rutas. Uno de los pasos más rápidos es la formación del ácido esteárico lo cual indicaría que el triglicérido se rompe preferentemente separándose en ácidos grasos libres y propano. Seguido de la formación de Octadecanal como paso previo a la formación de C18. De las rutas menos favorecidas se encuentra la formación de AES, ODPE y ODEE. Así como la ruptura del triglicérido formando tres moléculas de ME.

5.2 Perspectivas

Dentro de las perspectivas y trabajo a futuro sería establecer un estudio termodinámico de equilibrio de fases para determinar cuáles serían las condiciones óptimas de presión y temperatura que favorezcan la formación de hidrocarburos tales como C17 y C18.

Plantear una metodología para el análisis de las especies en fase gaseosa para poder determinar con mayor certeza cuál de las vías se ve favorecida dependiendo de la cantidad de CO o CO₂ cuantificada.

Plantear modelos cinéticos que incluyan términos de desactivación del catalizador, una mayor concentración de especies reactivas aumenta la desactivación catalítica, ya que las reacciones DCO₂ impactan más en la actividad catalítica que las reacciones HDO.

Por otro lado, los estudios con catalizadores de sulfuro dependen más del tipo de sitios catalíticos formados en metales activos y promotores. En el modelado cinético de alimentaciones reales, la dependencia de los parámetros cinéticos de las propiedades de la materia prima es importante y una simplificación exagerada del sistema puede aumentar los errores al calcular las propiedades. Dado que los combustibles renovables producidos por HDT son relativamente nuevos, aún son necesarios los estudios de desactivación y modelado del reactor para diseñar adecuadamente el reactor con el fin de mejorar la síntesis de los combustibles para optimizar y predecir con precisión el rendimiento de las fracciones a partir de TG y AGL.

Referencias

Referencias

- [1] Creus Solé A., (2014), Energías Renovables. Colombia, Ediciones de la U, segunda edición.
- [2] Energy Information Administration (U.S.). Greenhouse Gases' Effect on the Climate- Energy Explained, Your Guide To Understanding Energy. On November 2017 https://www.eia.gov/energyexplained/print.cfm?page=environment_how_ghg_affect_climate
- [3] Energy Information Administration (U.S.) U.S. energy consumption rose slightly in 2016 despite a significant decline in coal use - Today in Energy. On November 2017 <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=30652>
- [4] Lilis Hermida, Ahmad Zuhairi Abdullah, Abdul Rahman Mohamed (2015). Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. Renewable and Sustainable Energy Reviews 42, 1223–1233
- [5] Energy Information Administration (U.S.) Diesel and Environment-Energy Explained, Your Guide To Understanding Energy. On November 2017 https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=diesel_environment
- [6] Klopogge J. T., Loc V. Duong, Ray L. Frost (2005). A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. Environ Geol 47: 967–981
- [7] Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E. (2007), Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production, Energy & Fuels, vol. 22, 207-217.
- [8] Nasar Mansir, Yun Hin Taufiq-Yap, Umer Rashid, Ibrahim M. Lokman. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. Energy Conversion and Management 141, 171-182.
- [9] Knothe, J. K G.. (2010). The Biodiesel Handbook, Second Edition. USA: AOCS PRESS.
- [10] Mousdale D.M. (2008). BIOFUELS, Biotechnology, Chemistry, and Sustainable Development. USA. CRC Press Taylor & Francis Group.

- [11] Huber G. W., Corma A. (2007). Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angew. Chem. Int.* 46, 7184 – 7201
- [12] Yusuf M. I., Ganda E. T.. (2018). Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 69–75
- [13] Baldauf E., Sievers A., Willner T. (2016). Hydrodeoxygenation of cracked vegetable oil using CoMo/Al₂O₃ and Pt/C catalysts. *Int J Energy Environ Eng* 7, 273–287
- [14] Thomas JM, Thomas WJ (1997) Principles and practice of heterogeneous catalysis. USA. VCH Publishers Inc, New York.
- [15] Reza Sadeghbeigi (2012). Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units. Third Edition. USA. Butterworth-Heinemann.
- [16] Perez-Cisneros E. S., Sales-Cruz M., Lobo-Oehmichen R., Viveros-García T.. (2017). A reactive distillation process for co-hydrotreating of non-edible vegetable oils and petro-diesel blends to produce green diesel fuel. *Computers and Chemical Engineering* 105, 105–122.
- [17] Iori Shimada, Shin Kato, Naoki Hirazawa, Yoshitaka Nakamura, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka. (2017). Deoxygenation of Triglycerides by Catalytic Cracking with Enhanced Hydrogen Transfer Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 75–86
- [18] Witchakorn Charusiri, Tharapong Vitidsant (2005). Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia. *Energy & Fuels* 19, 1783-1789.
- [19] Pankaj Kumar, Sudhakara Reddy Yenumala, Sunil K. Maity, Debaprasad Shee. (2014). Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Applied Catalysis A: General* 471, 28– 38.

- [20] Masera Cerutti O. (Coordinador). (2008), La bioenergía en México, un catalizador del desarrollo sustentable, México, Grupo Mundi-Prensa, primera reimpresión.
- [21] U.S. Energy Information Administration <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=regions&syid=2009&eyid=2012&unit=TBPD> (11 de nov 2018).
- [22] García Bustamante C.A., Masera Cerutti O. (2016). Estado del arte de la bioenergía en México, publicación de la Red Temática de Bioenergía (RTB) del Conacyt. Mexico, Imagia Comunicación S. de RL. de CV.
- [23] SENER, 2017. Balance Nacional de Energía 2016, México: Secretaría de Energía.
- [24] Diario Oficial de la Federación, 2013. Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, en Materia de Energía, México: Secretaría de Gobernación.
- [25] Diario Oficial de la Federación, 2015. DECRETO por el que se expide la Ley de Transición Energética: Secretaría de Gobernación.
- [26] Huber G. W., O'Connor P. , Corma A. (2007) Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. Applied Catalysis A: General 329 120–129.
- [27] Gielen D., Saygin D., Wagner N. (2016). The Renewable Route to Sustainable Transport a Working Paper Based on Remap. International Renewable Energy Agency, IRENA
- [28] Devendra Singh, K.A. Subramanian, MO Garg. (2018). Comprehensive review of combustion, performance and emissions characteristics of a compression ignition engine fueled with hydroprocessed renewable diesel. Renewable and Sustainable Energy Reviews 81, 2947–2954

- [29] Devendra Singh, K.A. Subramanian, S.K. Singal (2015). Emissions and fuel consumption characteristics of a heavy duty diesel engine fueled with Hydroprocessed Renewable Diesel and Biodiesel. *Applied Energy* 155 440–446
- [30] Knothe G. (2010) Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 364–373
- [31] Hannu Aatola, Martti Larimi, Teemu Sarjovaara, Seppo Mikkonen (2009). Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE International Journal of Engines* Vol. 1, No. 1, pp. 1251-1262
- [32] Xianhui Zhao, Lin Wei, Shouyun Cheng, James Julson (2017). Review of Heterogeneous Catalysts for Catalytically Upgrading Vegetable Oils into Hydrocarbon Biofuels. *Catalysts*, 7(3), 83.
- [33] Knothe G., Karhl J., Jon Van G., (2010). *The Biodiesel Handbook*. Estados Unidos de América, segunda edición. AOCS PRESS
- [34] Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., Hernández-Loyo F.J. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid. In *Hydrogenation*, I Karamé, London: IntechOpen, 2012.
- [35] Hileman, J.I., Ortiz, D.S., Bartis, J.T., Wong, H.M., Donohoo, P.E., Weiss, M.A., Waitz, I.A. (2009) Near-Term Feasibility of Alternative Jet Fuels; RAND Corporation and Massachusetts Institute of Technology: Santa Monica, CA, USA.
- [36] Demirbas A. (2013) *Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer-Verlag London
- [37] Triantafyllidis K. S., Lappas A. A., Stöcker M. (2013). *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels AND Bio-chemicals*. Elsevier Science
- [38] Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, 71, 987.
- [39] E. Vonghia, D.G.B. Boocock, S.K. Konar, A. Leung, (1995) Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina, *Energy Fuel* 9, 1090.

- [40] Pattanaik B.P., Misra R. D. (2017) Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73, 545–557.
- [41] Peng B., Yuan X., Zhao C., Lercher J. A. (2013). Stabilizing Catalytic Pathways via Redundancy: Selective Reduction of Microalgae Oil to Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9400–9405.
- [42] Azizan M. T.Jais., K. A., Sa'aid M. H., Ameen M., Shahudin A. F., Yasir M., Yusupa S., Ramli A. (2016) Thermodynamic Equilibrium Analysis of Triolein Hydrodeoxygenation for Green Diesel Production. *Procedia Engineering* 148, 1369 – 1376.
- [43] Mariam Ameen, Mohammad Tazli Azizana, Suzana Yusup, Anita Ramli, Madiha Yasir. (2017). Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80, 1072–1088
- [44] Satyarthi J. K., Chiranjeevi T., Gokak D. T., Viswanathan P. S. (2013) An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catal. Sci. Technol.*, 3, 70
- [45] Yenumala S. R., Maity S. K., Shee D. (2017) Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst. *Reac Kinet Mech Cat* 120, 109-128.
- [46] Janampelli S., Darbha S. (2019). Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils and Fatty Acids over Different Group VIII Metal Catalysts for Producing Biofuels. *Catalysis Surveys from Asia* 23 (2), 90–101
- [47] Kubicka D, Kaluza L (2010) Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts *Applied Catalysis A: General* 372, 199–208.
- [48] Janampelli S., Darbha S. (2018). Selective and reusable Pt-WO_x/Al₂O₃ catalyst for deoxygenation of fatty acids and their esters to diesel-range hydrocarbons. *Catalysis Today* 309, 219-226.
- [49] Klopogge J. T., Duong L. V., Frost R. L. (2005). A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. *Environ Geol* 47: 967–981
- [50] Liu Y., Sotelo-Boyás R., Murata K., Minowa T., Sakanishi K. (2012). Production of Bio-Hydrogenated Diesel by Hydrotreatment of High-Acid-Value Waste Cooking Oil over Ruthenium Catalyst Supported on Al-Polyoxocation-Pillared Montmorillonite. *Catalysts*, 2, 171-190
- [51] Theng B. K.G. (2018) Clay mineral catalysis of organic reactions. CRC Press, Taylor & Francis Group.

- [52] Bergaya F., Theng B. K.G., Lagaly G. (2006). Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd.
- [53] Detoni C., Bertella F., Souza M.V.M., Pergher S. B.C., Aranda D. A.G. (2014). Palladium supported on clays to catalytic deoxygenation of soybean fatty acids. *Applied Clay Science* 95, 388–395.
- [54] Vonghia E, Boocock DGB, Konar SK, Leung A (1995) Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. *Energy Fuel* 9:1090–1096
- [55] Idem RO, Katikaneni SPR, Bakhshi NN (1997) Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Process Technol* 51:101–125
- [56] Zhou L., Lawal A. (2017) Kinetic study of hydrodeoxygenation of palmitic acid as a model compound for microalgae oil over Pt/-Al₂O₃ *Applied Catalysis A: General* 532, 40–49
- [57] Tirado A., Ancheyta J., Trejo F. (2018) Kinetic and Reactor Modeling of Catalytic Hydrotreatment of Vegetable Oils *Energy Fuels* 32, 7245–7261
- [58] Colín Luna J.A., De los Reyes J.A., Vázquez A., Montoya A. (2004), Pillar effects in MoS₂ catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction, a preliminary study. *Applied Surface Science*, Vol. 240, 48-62.
- [59] Colin Luna J.A. (2010). Evaluación catalítica de Pt y NiMo soportados en arcilla modificada con Zr y SiO₂ Al₂O₃ en la hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas modelo representativas de fracciones de diesel. Mexico D. F.: Universidad autónoma Metropolitana-Iztapalapa
- [60] Farfan Torres E. M., E. Sham, P. Grande. (1992). Pillared Clays: Preparation and Characterization of Zirconium Pillared Montmorillonite, *Catalysis Today*, Vol. 15, 515-526.
- [61] Duong L., Bostrom T., Klopogge T., Frost R. (2005). The distribution of Ga in Ga-pillared montmorillonites: A transmission electron microscopy and microanalysis study. *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 165–172
- [62] Smith, B. C. (1996). Fundamentals of Fourier Transform Infrared spectroscopy. USA: CRC Press.
- [63] Wade L.G. (2010). Organic Chemistry, 7a. Edition. Pearson Education, Inc
- [64] Constantinides A., Mostoufi N. (1999). Numerical Methods for chemical Engineers with MATLAB Applications. New Jersey. Pentice Hall.
- [65] Yu D., Dalmi T. (2016). Catalytic Kinetics. Amsterdam, Netherlands. Elsevier.

Apéndices

Apéndices

Apéndice A. Procesos alternativos para la producción de biocombustibles

Actualmente, con la disminución de los recursos petroleros, combinado con la mayor demanda de petróleo de las economías emergentes y las preocupaciones políticas y ambientales sobre los combustibles fósiles, es imperativo desarrollar procesos económicos y energéticamente eficientes para la producción sostenible de combustibles y productos químicos. En este sentido, la biomasa vegetal es la única fuente sostenible actual de carbono orgánico y los biocombustibles, los combustibles derivados de la biomasa vegetal, son la única fuente sostenible actual de combustibles líquidos.

El propósito de esta revisión es discutir los métodos actuales y las posibilidades futuras para obtener combustibles de transporte a partir de biomasa. Se presenta la revisión de manera integrada al incluir no solo la química y la catálisis involucrada en el proceso, sino también las soluciones y los desafíos de ingeniería, ya que estos también pueden tener un impacto importante en el proceso global.

La Figura A.1 muestra un esquema de producción y crecimiento de biomasa idealizado en el que el CO_2 , el H_2O , la luz, el aire y los nutrientes son los insumos para la producción de biocombustibles y la energía para alimentar los vehículos de transporte y los alimentos. Las tres tecnologías principales necesarias para una economía de carbohidratos son (1) el crecimiento de la materia prima de biomasa, (2) la conversión de biomasa en un combustible y (3) la utilización de combustible.

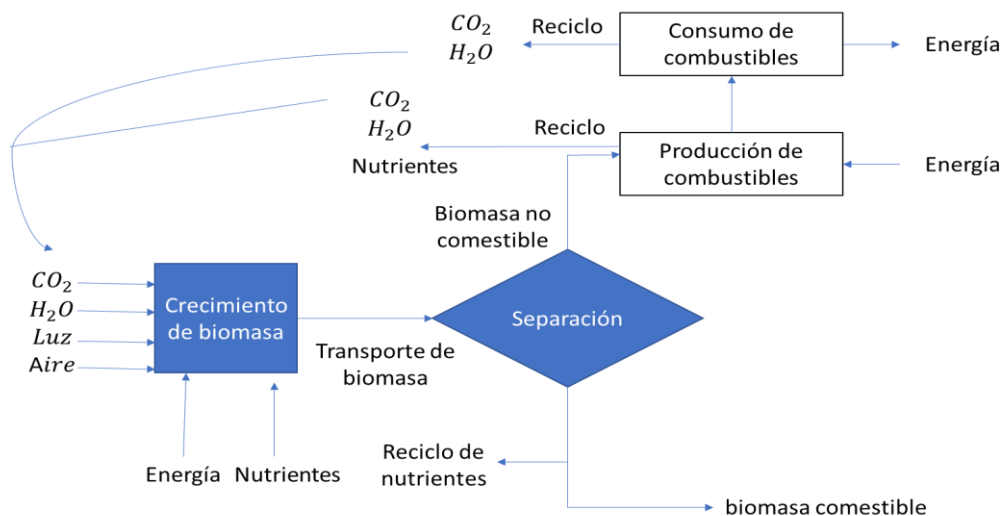


Figura A.1. Producción sostenible de combustibles de transporte a partir de biomasa en un sistema integrado de producción y conversión de biomasa.

La Figura A.2 muestra las diferentes rutas para la producción de combustibles líquidos a distintos recursos procedentes de la biomasa tal es el caso de lignocelulosa, almidones, aceites vegetales, terpenos y algas. Algunas de las tecnologías se utilizan actualmente comercialmente, algunas se han probado a escala piloto y otras se han probado solo a escala de laboratorio son: gasificación, pirólisis, licuefacción, hidrolisis, procesos syn-gas, reacciones Fischer-Tropsch, producción de hidrogeno, producción de bio-aceites, hidrodesoxigenación, transesterificación, reformado, producción de monómeros, fermentación de azucares, etc. En esta sección se describirán de manera breve los procesos de gasificación, gas de síntesis y producción de bio-aceites.

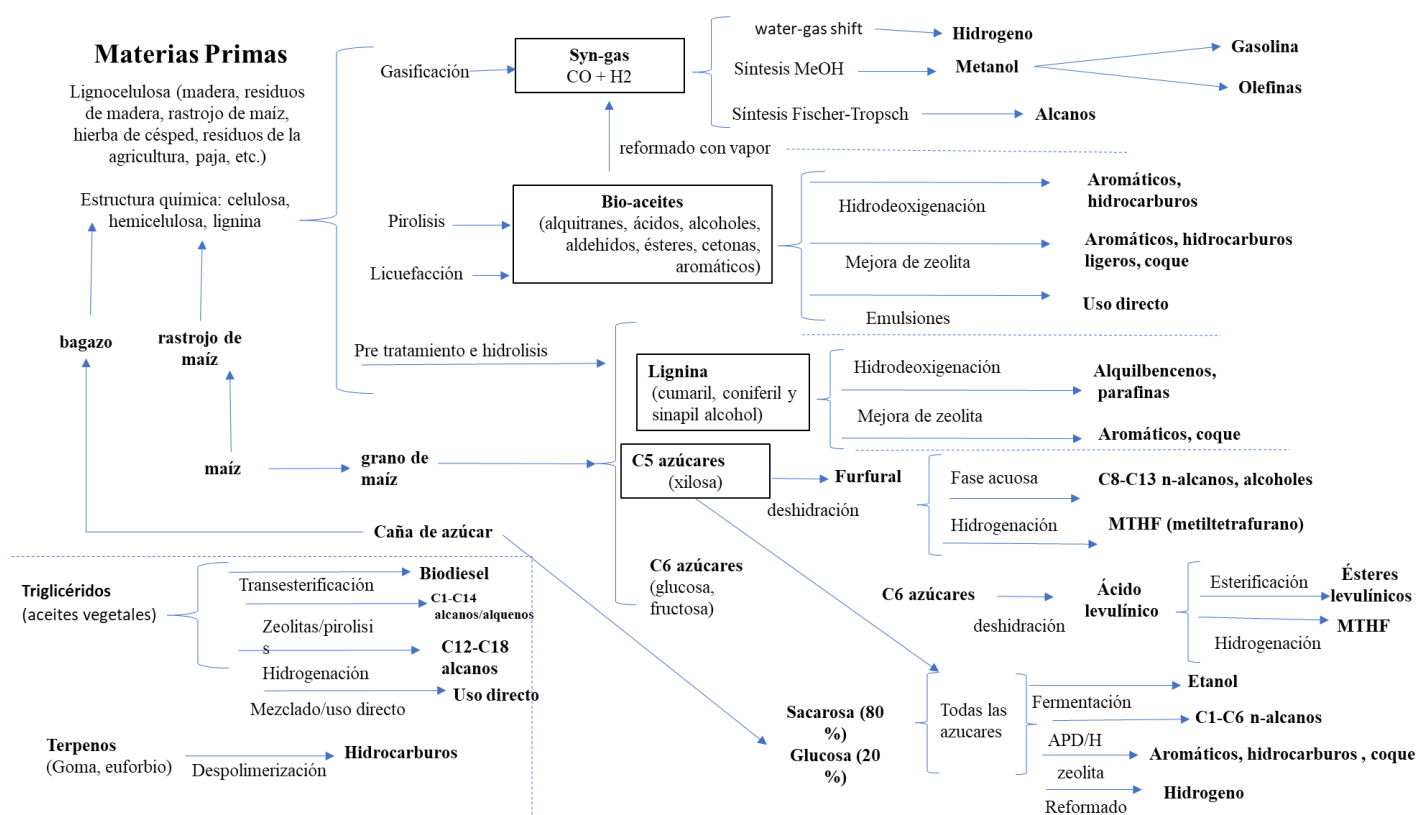


Figura A.2. Rutas conocidas para la producción de combustibles líquidos a partir de biomasa.

A.1 Gasificación de biomasa

La gasificación es un proceso en el cual material carbonoso sólido o líquido, como la biomasa, el carbón o el petróleo, reacciona con el aire, el oxígeno y / o el vapor para producir un producto de gas llamado gas de síntesis o gas productor que contiene CO, H₂, CO₂, CH₄. y N₂ en diversas proporciones. La diferencia principal entre el gas productor y gas de síntesis es que el aire se utiliza para producir gas productor, que tiene niveles más altos de N₂ y concentraciones más bajas de CO, H₂, CO₂ y CH₄ que el gas de síntesis.

La gasificación de biomasa es similar a la gasificación de carbón con algunas diferencias. La gasificación de la biomasa ocurre a una temperatura más baja que la gasificación del carbón porque la biomasa es más reactiva que el carbón.

Una combinación compleja de reacciones en las fases sólida, líquida y gaseosa ocurre durante la gasificación de la biomasa, incluida la pirólisis, la oxidación parcial y la gasificación por vapor. La tabla A.1 muestra los mismos ejemplos de las reacciones de gasificación. La pirólisis es la descomposición térmica de la materia prima en productos gaseosos, líquidos y sólidos sin oxígeno ni vapor. Los procesos de oxidación parcial utilizan menos de la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para la combustión completa. La reforma con vapor implica la reacción del agua con la materia prima derivada de la biomasa para producir CO, CO₂ y H₂. La reacción de cambio de agua-gas (WGS) (agua y CO reaccionan para formar H₂ y CO₂) y la metanización (CO y H₂ reaccionan para formar CH₄ y H₂O) son otras dos reacciones importantes que ocurren durante la gasificación. El calor para impulsar las reacciones de gasificación se genera de dos maneras: gasificación indirecta, donde el calor se genera fuera del gasificador y se transfiere al gasificador, o gasificación directa, donde el calor se genera por combustión exotérmica y reacciones de combustión parcial dentro del gasificador.

Tabla A.1 Reacciones fundamentales y entalpía de reacciones de gasificación de celulosa seleccionadas

Clasificación	Estequiometría	Entalpía (kJ/g mol) Ref tem 300 K
Pirólisis	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$	180
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + CH_4 + 3H_2$	300
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3CO + CO_2 + 2CH_4 + H_2$	-142
Oxidación parcial	$C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 6CO + 5H_2$	71
	$C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5CO + CO_2 + 5H_2$	-213
	$C_6H_{10}O_5 + 2O_2 \rightarrow 3CO + 3CO_2 + 5H_2$	-778
Gasificación de vapor	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6CO + 6H_2$	310
	$C_6H_{10}O_5 + 3H_2O \rightarrow 4CO + 2CO_2 + 8H_2$	230
	$C_6H_{10}O_5 + 7H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$	64
Reacción de desplazamiento de agua	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41
metanización	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206

La producción de combustibles líquidos a partir de biomasa por la ruta de gasificación no es actualmente competitiva económicamente con la producción de combustibles líquidos a partir del petróleo; sin embargo, los investigadores han predicho que en la mayoría de los países de la UE los biocombustibles

derivados del gas de síntesis pueden ser competitivos en costos con los combustibles derivados del petróleo si se les otorga exenciones fiscales.

A.2 Utilización de Gas de síntesis

La Figura A.2 muestra las rutas para el transporte de combustibles y la producción de productos químicos a partir de gas de síntesis. Los combustibles producidos a partir de syn-gas incluyen hidrógeno por la reacción de cambio de gas de agua, metanol por síntesis de metanol, alcanos por reacciones Fischer-Tropsch, isobutano por isosíntesis, etanol. Por fermentación, o con catalizadores homogéneos y aldehídos o alcoholes por oxosíntesis. El metanol es un químico de plataforma utilizado para producir una variedad de otros productos químicos y combustibles que incluyen olefinas, gasolina, dimetil éter, metil terc-butil éter, ácido acético y formaldehído.

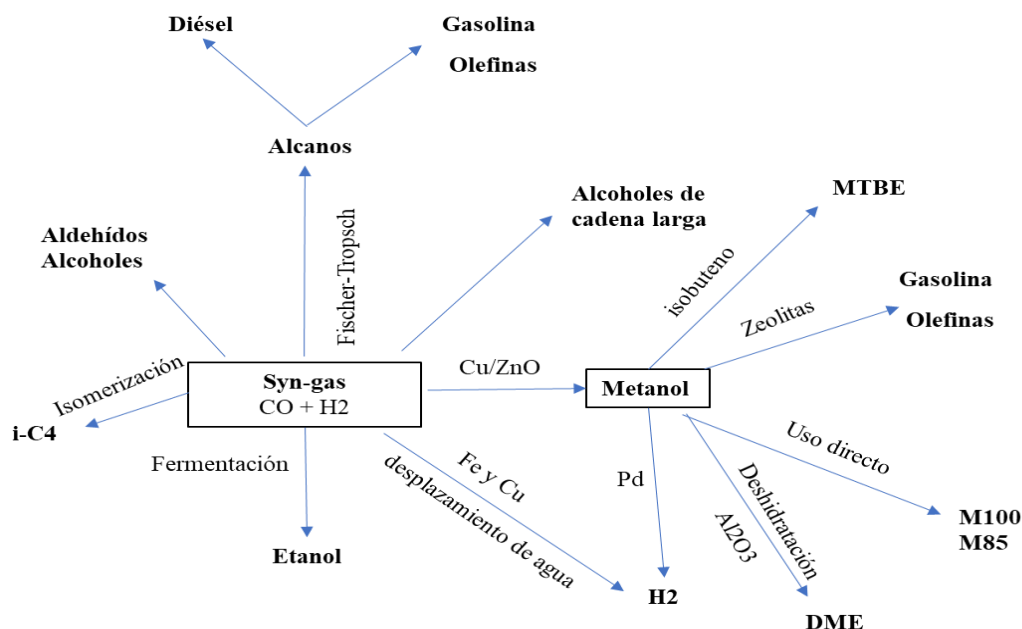
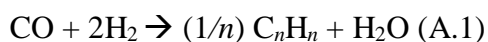


Figura A.2. Rutas para la producción de combustible de syn-gas adaptadas de Spath y Dayton

A.2.1 Producción de alcanos por síntesis de Fischer-Tropsch

La síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) es un proceso industrial para producir alcanos a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores basados en Co, Fe o Ru. La reacción global en FTS se muestra en la ecuación A.1. La reacción de water-gas shift (WGS), y el reverso de la reacción de WGS, se producen durante el FTS ajustando la relación CO / H₂, particularmente cuando se usan relaciones de alimentación bajas de H₂ / CO.



Los productos de FTS son una gama de alcanos en su mayoría de cadena lineal que van desde C1 a C50 y se rigen por el modelo de polimerización de Anderson Schulz-Flory (ASF). Los productos de alcano dependen del parámetro de probabilidad de crecimiento de la cadena en el modelo ASF, y la gasolina o el combustible diésel no se pueden producir de manera selectiva utilizando FTS sin producir una gran cantidad de subproductos no deseados. La formación de metano suele ser significativamente mayor que la predicha por el modelo ASF. La modificación de las propiedades catalíticas se puede utilizar para ajustar la selectividad del producto, pero los intentos de superar la distribución de ASF aún no han tenido éxito. Sin embargo, los resultados recientes muestran que es posible producir directamente gasolina de alto octanaje en un proceso FTS mediante el acoplamiento de Catalizador de Co o Fe con un catalizador de zeolita ZSM-5 que rompe las cadenas más largas in situ produciendo combustible con un alto contenido de parafinas ramificadas y compuestos aromáticos. Para el combustible de la gama de gasolina que los catalizadores con soporte de Fe tradicionales.

Actualmente, el objetivo en FTS es producir ceras pesadas y luego hidratar las ceras a gasolina y diesel.

A.3 Producción de bio-aceite

Además de producir gases, el tratamiento termoquímico de la biomasa también puede producir líquidos y sólidos. El tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y la temperatura son los parámetros que determinan si los tratamientos de biomasa termoquímicos producen líquidos, gases o sólidos. Las condiciones de proceso que favorecen a los productos líquidos son tiempos de residencia cortos, velocidades de calentamiento rápidas y temperaturas moderadas. Los líquidos producidos por pirólisis son productos controlados no termodinámicamente. Los tiempos y temperaturas óptimos de residencia son necesarios para congelar los intermedios deseados. Los largos tiempos de residencia a baja temperatura producen principalmente carbón, y las altas temperaturas producen principalmente productos de gas.

La licuefacción y la pirólisis son las dos tecnologías principales para producir bio-aceites. Los aceites de pirólisis son solubles en agua y tienen un mayor contenido de oxígeno que los aceites de licuefacción. La licuefacción ocurre a 50-200 atm y 250-325 ° C, mientras que la pirólisis ocurre de 1 a 5 atm y 375-525 ° C. La pirólisis tiene un costo de capital más bajo que la licuefacción, y muchas tecnologías de pirólisis se están utilizando comercialmente actualmente. La ventaja de la producción de bio-aceite es que requiere solo un reactor, y una gran parte de la energía de la biomasa (50-90%) se puede convertir en un líquido.

Se puede utilizar una amplia gama de materias primas para la producción de bio-petróleo, incluida la madera, el licor negro, los desechos agrícolas y los desechos forestales. Los bio-aceites son una mezcla que puede contener más de 400 compuestos diferentes, incluidos ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos.¹⁸² Comercialmente, los bio-aceites se utilizan como combustible de caldera para la producción de energía y calor estacionarias, y para producción química. Los aceites biológicos deben actualizarse si se van a utilizar como combustibles para el transporte.

Apéndice B Propiedades fisicoquímicas del DV y DF2

Tabla 1.2 Propiedades fisicoquímicas del DV y del DF2

Propiedades del combustible	DF2	DV
Densidad a 15°C, Kg/m³	796.8-841	736.5-814
Viscosidad a 40°C, mm²/sec	2.02-3.208	2.5-3.5
Poder calorífico, MJ/kg	42-45.77	43.9-44.04
Numero de Cetano (CN)	44.5-67	68-94.8
Azufre, ppm	3.8-8	< 5
	52-148	69-146
Punto de inflamabilidad, °C		
contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos, % (m/m)	1.5-4.4	0.1-.02
Prueba de lubricidad HFRR (acrónimo del inglés High Frequency Reciprocating Rig), µm	226-354	228-360
Destilación, ASTM D-86		
Carbono, % en peso	84.59-86.4	84.68-85.3
Hidrógeno, % en peso	13.32-15.26	14.52-15.35
Relación H/C	1.72-1.88	2.06-2.13
Aromático, %	17.2-27	< 5
Olefinas, %	1.1-2.3	0.9-12
Saturado, %	70.7-79	95-98.5

Apéndice C. Fundamentos de GC/MS, cromatogramas y espectros de masas representativos

C.1. Técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS)

La técnica combinada está ampliamente implantada en los laboratorios de análisis. La combinación GC-MS (Figura C1) es muy adecuada debido a que el cromatógrafo de gases separa los componentes de una muestra, suministrando compuestos puros y la espectrometría de masas permite su identificación y confirmación. Las columnas capilares de cromatografía de gases se pueden conectar directamente con el espectrómetro ya que sus caudales son compatibles con la capacidad de sus bombas para producir el vacío requerido por el analizador del espectrómetro. Los iones se obtienen mediante la ionización electrónica aplicando al efluente una diferencia de potencial estándar de 70 eV entre el filamento que emite electrones y el contraelectrodo. Se emplean 70 eV porque el proceso de ionización se ha establecido y pequeñas variaciones en la energía electrónica tienen un efecto despreciable sobre las abundancias de los iones. La identificación de los picos cromatográficos se realiza comparando los espectros de masas obtenidos con los disponibles en las librerías de espectros comerciales, por ejemplo, la NIST, que se han obtenido en estas mismas condiciones de potencial estándar de ionización. El espectrómetro de masas actúa como un detector para el cromatógrafo de gases. Los picos separados se eluyen del cromatógrafo de gases secuencialmente y entran en el espectrómetro. Una línea de transferencia caliente entre el cromatógrafo y el espectrómetro mantiene los compuestos del efluente en fase gas después de salir del horno del cromatógrafo. Los analizadores de masas más usados son el cuadrupolo (Q), trampa de iones (IT) y de tiempo de vuelo (TOF) (Luis.M., 2015).

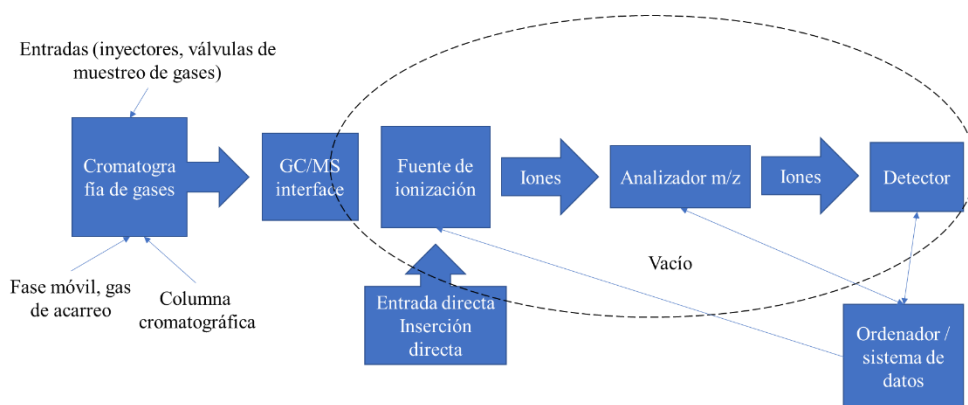
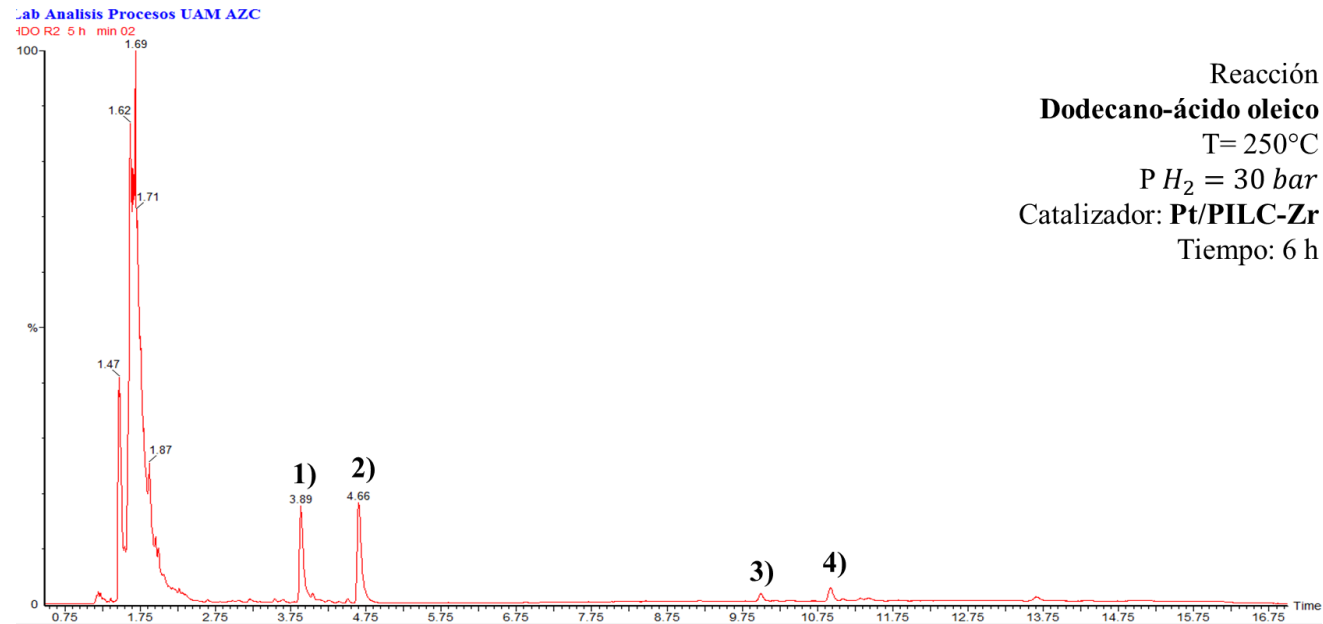


Figura C1. Ilustración conceptual de los componentes principales del sistema GC / MS

C.2. Cromatogramas

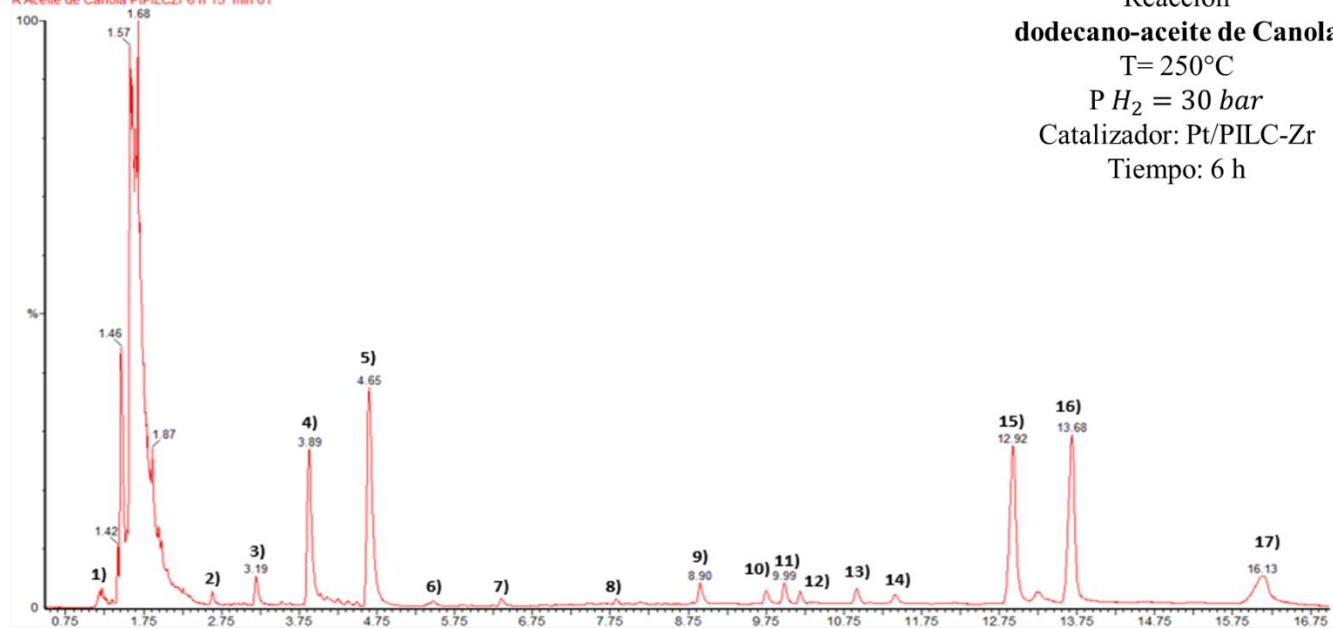
C.2.1. Reacción de HDO del AO a 523 K y 3 Mpa de presión de H2 empleando Pt/Zr-PILC



	Especie	
1	Heptadecano (C17)	<chem>CCCCCCCCCCCCCCC</chem>
2	Octadecano (C18)	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
3	Octadecanal (ODL)	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC=O</chem>
4	Metil estearato (ME)	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem>

C.2.2. . Reacción de HDO del AC a 523 K y 3 Mpa de presión de H2 empleando Pt/Zr-PILC

Lab Analysis Procesos UAM AZC
R Aceite de Canola PtPILCZr 6 h 15 min 01



Reacción
dodecano-aceite de Canola
T= 250°C
P H₂ = 30 bar
Catalizador: Pt/PILC-Zr
Tiempo: 6 h

	Especie	Estructura
1	Octano (C8)	
2	Pentadecano (C15)	
3	Hexadecano (C16)	
4	Heptadecano (C17)	
5	Octadecano (C18)	
6	Heptacosano (C27)*	
7	Eicosano (C20)	
8	1-Heptacosanol*	
9	2-Propenoic acid, Tridecyl ester	
10	Hexadecanoico ácido, propil éster (HDPE)	
11	Octadecanal (ODL)	
12	1-Hexadecanol (HDOL)	
13	Metil estereato (ME)	
14	Ácido Octadecanoico, Etil éster (ODEE)	
15	Ácido Octadecanoico, propil éster (OPE)	
16	Octadecanol (ODOL)	
17	Ácido esteárico (ACES)	

C.3. Datos de Selectividad vs rendimiento y ruta de reacción propuesta para la HDO del AOL empleando Pt/Ga-PILC

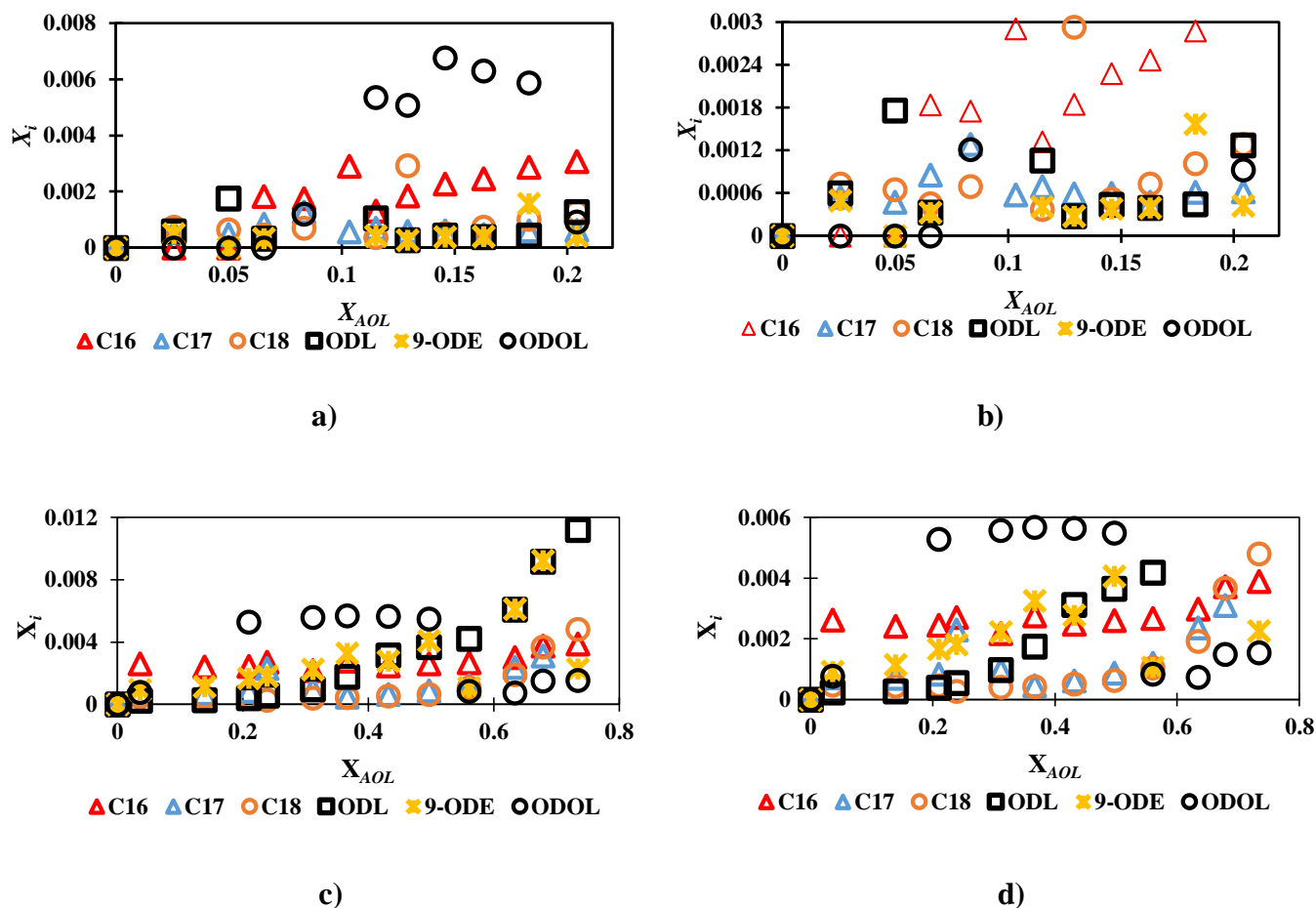


Figura 4.18 Rendimiento contra conversión de Pt/Ga-PILC usando AOL a) 523 K y escala 1:1, b) Amplificación a rendimientos fraccionales menores 0.003, c) 573 K y escala 1:1, d) amplificación a rendimientos fraccionales menores 0.006

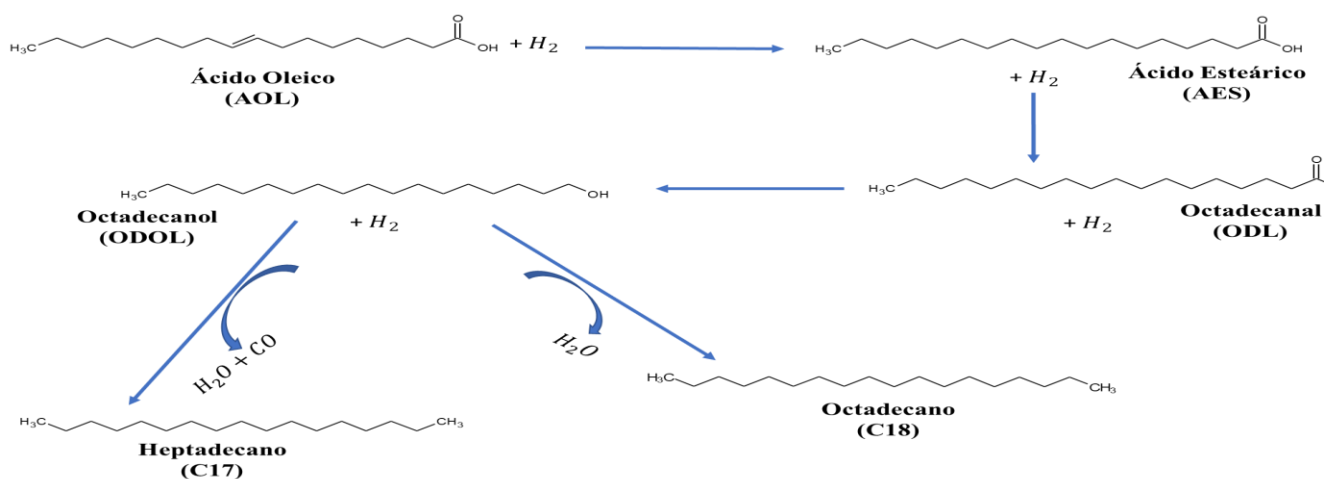


Figura 4.20 Ruta de reacción propuesta para la HDO del AO empleando el catalizador Pt/Ga-PILC, 523 K y 3 MPa de H_2

C3.4 Datos de Selectividad vs rendimiento para la HDO del AC empleando Pt/Ga-PILC

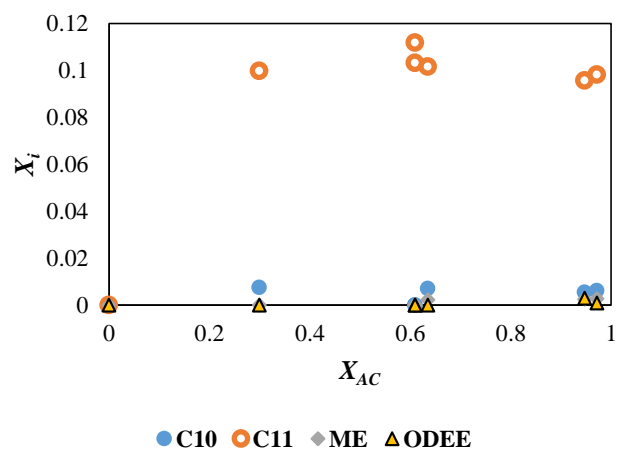


Figura 4. Rendimiento contra conversión de Pt/Ga-PILC usando AC a 523 K. Escala 1:1

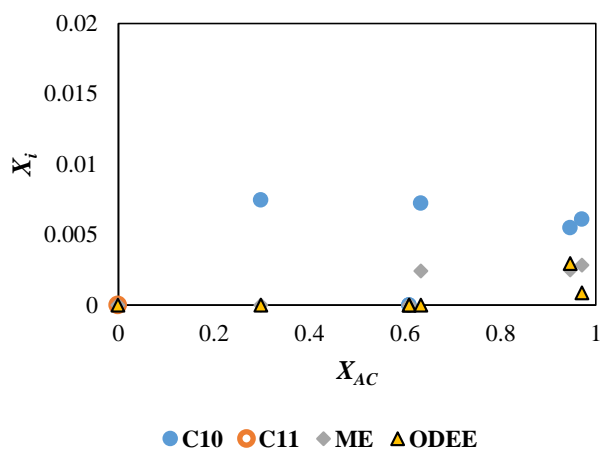


Figura 4. Rendimiento contra conversión de Pt/Ga-PILC usando AC 523 K. Amplificación a rendimientos fraccionales menores 0.02

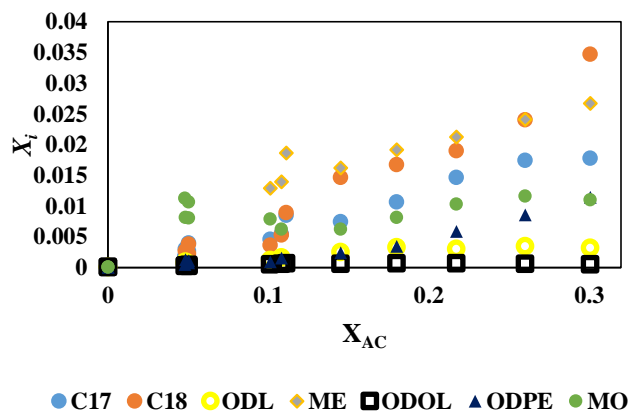


Figura 4. Rendimiento contra conversión de Pt/Ga-PILC usando AC a 573 K. Escala 1:1

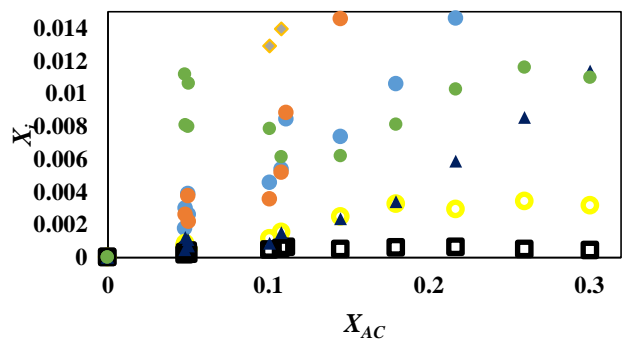


Figura 4. Rendimiento contra conversión de Pt/Ga-PILC usando AC a 573 K. Amplificación a rendimientos fraccionales menores 0.014